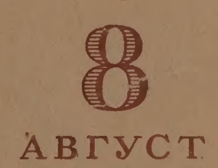
ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1960

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 7-00-13, доб. 15

Технический редактор *С. Н. Кондрашова*

Т-10064 Подписано к печати 13/VIII 1960 г. Формат бумаги 70×108$^{1}/_{16}$ Бум. л. 6$^{1}/_{2}$
Печ. л. 17,81+1 вкл. Уч.-изд. л. 19,9 Тираж 3315 Заказ 3355

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

С. З. МАКАРОВ и Т. А ДОБРЫНИНА

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ДИПЕРГИДРАТА ПЕРЕКИСИ ЛИТИЯ

При изучении растворимости в системе $LiOH—H_2O_2—H_2O$ в интервале температуры —21÷+30°, в области высоких концентраций перекиси водорода в жидкой фазе, было обнаружено существование ранее не известного соединения, дипергидрата перекиси лития $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ [1]. Получить это соединение непосредственным действием концентрированной перекиси водорода на гидрат окиси лития не удалось. Взаимодействие 75%-ной H_2O_2 с $LiOH \cdot H_2O$ при 0 и —18° протекало с образованием гидрата монопергидрата перекиси лития $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$, а действие 85%-ной H_2O_2 на $LiOH \cdot H_2O$ обычно сопровождалось бурным разложением реакционной смеси при 0° и образованием при —18° только $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ при пониженной температуре обрабатывался концентрированной перекисью водорода. Полученные осадки отфильтровывались от маточного раствора при охлаждении смесью льда с солью и промывались небольшим количеством охлажденного эфира. В табл. 1 приведены данные опытов синтеза

Таблица 1

Данные опытов синтеза дипергидрата перекиси лития $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$

Номер опыта	Концентрация исход. H_2O_2 в вес. %	Температура опыта в °C	Состав полученных препаратов в %					$Li_2O_2:H_2O_2:H_2O$ в молях	Примечание
			акт. O_2	Li	Li_2O_2	H_2O_2	H_2O		
3	88,20	0	31,00	7,68	25,38	47,09	27,53	1:2,51:2,76	При — 2° разложился через 5 суток
1	88,20	—15	34,83	11,36	37,54	49,90	12,56	1:1,79:0,85	Разложился сразу после получения
2	88,20	—20	35,04	6,78	22,40	57,89	19,71	1:3,49:2,24	Разложились
4	95,00	—21	37,60	5,60	18,50	66,22	15,28	1:4,83:2,10	при хранении при 0÷—2° через 2 суток
5	95,00	—21	38,49	5,72	18,90	67,82	13,28	1:4,85:0,79	
6	94,50	—15	37,05	5,41	17,87	65,52	16,61	1:4,95:0,24	Препарат сохранялся без разложения над жидким азотом

$Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$. Полученные препараты, как показал химический анализ, содержали большое количество маточного раствора, отмыть от которого охлажденным эфиром не удается, так как при продолжительном промывании препараты $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ разлагаются. Препараты $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, содержавшие маточный раствор, были крайне неустойчивы при комнатной температуре и существовали в этих условиях без изменения не более 15—20 мин. Распад с бурным разложением при сильном разогревании и вспенивании заканчивался образованием раствора гидрата окиси лития. При хранении при температуре —2° препараты $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, содержавшие маточник, разлагались до гидрата монопергидрата перекиси лития в течение нескольких суток. Состав препарата № 3 после хранения в течение пяти суток при —2° стал следующим:

Акт. O_2 в %	Li в %	Li_2O_2 в %	H_2O_2 в %	H_2O в %	$Li_2O_2 : H_2O_2 : H_2O$
22,90	8,42	27,82	28,06	44,12	1 : 1,01 : 2,99

Хранение препаратов $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, содержавших маточник, в закрытой пробирке в сосуде Дьюара над испаряющимся жидким азотом не сопровождалось разложением.

Для получения чистых препаратов $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, не содержащих маточника, было проведено исследование их вакуум-сушки при комнатной температуре (18—21°) и при температуре 0÷—2°. Препарат $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, содержащий маточный раствор, помещался в бюксе в вакуум-эксикатор над фосфорным ангидридом и выдерживался при требуемой температуре. Остаточное давление в вакуум-эксикаторе составляло ~10 *мм* рт. ст. Через определенные промежутки времени производился анализ препарата на содержание активного кислорода и лития.

Таблица 2

Данные по удалению маточного раствора из $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ в вакууме при 0 ÷ — 2°

Продолжит. вакуум-сушки в сутках	Состав полученных препаратов					$Li_2O_2 : H_2O_2 : H_2O$ (в молях)
	акт. O_2	Li	Li_2O_2	H_2O_2	H_2O	
Исх.	41,30	9,22	30,46	65,23	4,31	1 : 2,89 : 0,36
3	41,17	9,44	31,18	64,42	4,40	1 : 2,79 : 0,36
4	41,85	9,54	31,52	65,61	2,87	1 : 2,81 : 0,23
7	41,50	9,91	32,75	63,95	3,30	1 : 2,64 : 0,26
10	41,56	10,30	34,04	63,12	2,84	1 : 2,50 : 0,21
15	40,99	11,78	38,92	58,29	2,79	1 : 2,02 : 0,18

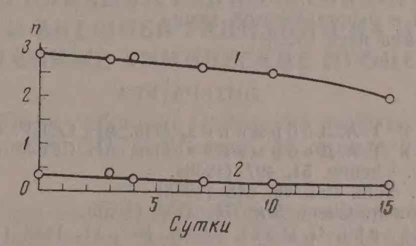
Таблица 3

Данные по удалению маточного раствора из $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ в вакууме при 21°

Продолжительн. вакуум-сушки в сутках	Состав полученных препаратов					$Li_2O_2 : H_2O_2 : H_2O$ (в молях)
	акт. O_2	Li	Li_2O_2	H_2O_2	H_2O	
Исх.	41,30	9,22	30,46	65,23	4,31	1 : 2,89 : 0,30
1	41,30	9,78	32,32	63,84	3,84	1 : 2,66 : 0,30
3	38,90	15,54	51,34	44,65	4,01	1 : 1,20 : 0,20
4	36,47	16,18	53,46	37,91	8,63	1 : 0,95 : 0,41
7	37,74	15,94	52,66	41,20	6,14	1 : 1,06 : 0,30

Активный кислород определялся перманганатометрически, литий — ацидиметрически по методикам, описанным нами ранее [1].

Данные вакуум-сушки при температуре 0÷—2° и 19—21° препаратов $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, содержащих маточный раствор, приведены в табл. 2 и 3 и графически для 0÷—2° представлены на диаграмме фиг. 1, на которой по оси абсцисс отложено время вакуум-сушки препарата в сутках, а по оси ординат — количество молей H_2O_2 (кривые *1*) и H_2O (кривые *2*), приходящееся на один моль Li_2O_2 (*n*). Как показали данные вакуум-сушки $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ удаление маточного раствора из препарата при 0÷ —2° протекало постепенно, почти не затрагивая перекись водорода соединения. В течение 15 суток был получен препарат $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$, состав которого был близок к теоретическому ($Li_2O_2 \cdot 2{,}02H_2O_2 \cdot 0{,}18H_2O$), в то



Фиг. 1. Кривые удаления маточного раствора из $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ в вакууме при 0÷—2°

1 — H_2O_2; *2* — H_2O (*n* — количество молей H_2O_2 и H_2O на моль Li_2O_2)

время как удаление маточного раствора из препарата $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ в вакууме при температуре 19—21° (табл. 3) протекало с разложением соединения $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ до частично гидратированного соединения $Li_2O_2 \cdot H_2O_2$.

Химическая индивидуальность дипергидрата перекиси лития $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ была подтверждена исследованиями этого соединения методами дифференциального, термического и качественного рентгенофазового анализа.

Исследование термического распада $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ [2] показало, что это соединение неустойчиво и при нагревании до 50—60° в течение 15 мин. бурно разлагается, теряя кристаллизационную перекись водорода; при температуре 85—100° оно переходит в безводную перекись лития.

Таблица 4

Данные межплоскостных расстояний для $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$

Интенсивность *I*	*d* в Å	Интенсивность *I*	*d* в Å
Оч. сл.	3,54	Ср.	2,23
Ср.	2,93	Сл.	1,47
Ср.	2,61		

Рентгенографическое исследование* соединения $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ проводилось, по методу Дебая, в специальной камере, охлаждаемой до —45° парами жидкого азота. В табл. 4 приведены найденные для соединения $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ данные межплоскостных расстояний.

Полученные данные указывают на наличие самостоятельной структуры, отличной от структуры других перекисных соединений лития [3—7].

---

* Качественный рентгенофазовый анализ $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ был проведен Г. А. Гольдером.

ВЫВОДЫ

1. Дипергидрат перекиси лития $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ может быть получен действием концентрированной перекиси водорода на гидрат монопергидрата перекиси лития $Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 2H_2O$ при пониженных температурах.

2. Препараты $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ стабильны только в том случае, если они полностью освобождены от маточного раствора. Удаление маточного раствора из препаратов $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ может быть проведено в вакууме при пониженной температуре.

3. Индивидуальность соединения $Li_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ подтверждена методами дифференциального термического и качественного рентгенофазового анализов.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук СССР

Поступило
16.IV.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Макаров и Т. А. Добрынина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 411.
2. С. З. Макаров и Т. А. Добрынина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 294.
3. F. Feher. Angew. Chemie. **51**, 497 (1938).
4. A. Aguzzi, Gaz. chim. ital. **68**, 618 (1938).
5. A. J. Cohen, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3762 (1952).
6. F. Feher, V. Wilucki, G. Dost, Chem. Ber. **11**, 1429 (1953).
7. Т. В. Роде, Т. А. Добрынина и Г. А. Гольдер, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 611.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Викт. И. СПИЦЫН

НОВЫЕ ДАННЫЕ О ВЛИЯНИИ РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ И ВНЕШНЕЙ РАДИАЦИИ НА НЕКОТОРЫЕ ГЕТЕРОГЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Доклад на Общем собрании Отделения химических наук Академии наук СССР, Москва, 20 апреля 1960 г.

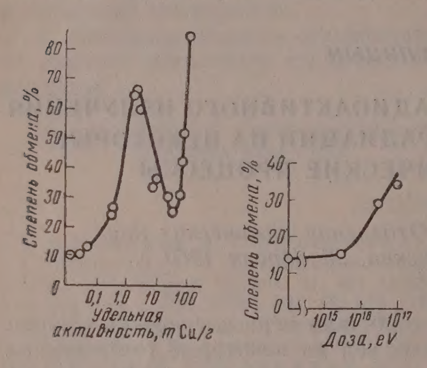
В 1958 г. автор и его сотрудники сообщили первые сведения о влиянии радиоактивного излучения твердых тел на некоторые гетерогенные процессы — изотопный обмен и адсорбция из водных растворов [1—3]. Одновременно было установлено, что введение радиоактивной серы в катализатор реакции дегидратации циклогексанола (смесь $MgSO_4$ и Na_2SO_4) значительно увеличивает его каталитическую активность [4]. Продолжение указанных исследований полностью подтвердило первоначальные наблюдения. Радиохимическое активирование поверхности твердых тел происходит при мощностях доз излучения значительно меньших, чем требуется для возникновения собственно радиационно-химических процессов (разложения, окисления-восстановления и т. п.). Эмиссия α- или β-частиц твердыми телами приводит, по-видимому, к непрерывному образованию на их поверхности многочисленных дефектов кристаллической решетки, а также ионизированных и возбужденных атомов, играющих роль заряженных активных центров.

Новые данные получены о влиянии радиоактивного излучения S^{35} на скорость изотопного обмена в нескольких гетерогенных системах. Изотопный обмен серы в системе $K_2\overset{*}{S}O_4—SO_3$ при температуре 840° был исследован в интервале удельных радиоактивностей сульфата калия 0,02—131 mCu/г [5]. Аппаратура и методика проведения опытов были аналогичны описанным в [2]. Полученные результаты представлены на фиг. 1. Изотопный обмен серы в рассматриваемой системе четко разделяется на три фазы. К аналогичным результатам привело также изучение системы $Na_2\overset{*}{S}O_4—SO_3$. В этом случае были измерены константы скорости обмена в температурном интервале 700—840°, что позволило рассчитать энергию активации процесса. Для препаратов с удельной активностью 0,02—1 mCu/г она оказалась равной 23—24 *ккал/М*, а для препаратов с активностью 10—25 mCu/г — 18—19 *ккал/М*.

Изотопный обмен в указанных системах происходит, по-видимому, путем взаимодействия SO_3 с ионами SO_4^{2-} на поверхности сульфата и образования в качестве неустойчивого промежуточного соединения ионов $S_2O_7^{2-}$. Условия для их возникновения будут более благоприятными при увеличении числа положительных зарядов на поверхности твердой фазы, вызванных непрерывным излучением β-частиц. Можно считать, что по этой причине возрастает скорость изотопного обмена в интервале удельных активностей сульфата калия 0,05—2 mCu/г. Понижение степени изотопного обмена для препаратов с удельной активностью 3—35 mCu/г возможно зависит от быстрой нейтрализации положительных

зарядов активных центров обильно излучаемыми электронами. Во всяком случае, изменение энергии активации указывает на различие характера этих двух стадий процесса изотопного обмена.

Резкое возрастание степени обмена при увеличении удельной активности $K_2\overset{*}{S}O_4$ свыше 35 mCu/г, вероятно имеет уже другой механизм по сравнению с первой ветвью кривой фиг. 1. Есть основания утверждать, что в этом случае решающую роль начинают играть радиационные явления, вызываемые потоком излучаемых β-частиц,— ионизация молекул SO_3 в газовой фазе, а также усиленное активирование ионов SO_4^{2-} и отдельных атомов кристаллической решетки сульфата. Для проверки этого предположения изотопный обмен в системе $K_2\overset{*}{S}O_4$ — SO_3 был изучен при низкой удельной радиоактивности сульфата калия, но в условиях внешнего облучения меченого препарата и паров SO_3 потоком электронов высокой энергии от бетатрона, конструкция которого допускала выпуск электронов наружу [6].



Фиг. 1. Зависимость скорости изотопного обмена серы в системе $K_2\overset{*}{S}O_4$—SO_3 от удельной активности $K_2\overset{*}{S}O_4$

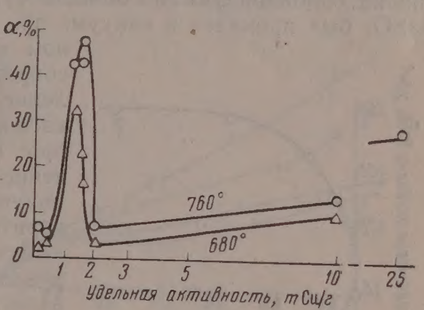
Фиг. 2. Зависимость степени обмена серы в системе $K_2\overset{*}{S}O_4$—SO_3 от интегральной дозы внешнего электронного облучения препарата K_2SO_4 (за 10 мин.)

Проведенное исследование показало, что внешнее электронное облучение сульфата калия и соприкасающейся с ним газовой фазы, содержащей SO_3, при дозе порядка 10^{15} eV/10 мин., практически не оказывает влияния на скорость обмена. Аналогичную дозу дает β-излучение образца $K_2\overset{*}{S}O_4$ с удельной активностью порядка 2 mCu/г, что, как отмечалось выше, сильно влияет на скорость изотопного обмена. Увеличение дозы внешнего облучения до 10^{16}—10^{17} eV/10 мин. приводит к возрастанию степени обмена, происходящему прямо пропорционально логарифму дозы (фиг. 2). Никаких признаков разложения сульфата калия в указанных опытах не наблюдалось. Дозы внешнего облучения, при которых начинается подъем кривой на фиг. 3, примерно соответствуют дозам β-излучения, получаемым препаратом $K_2\overset{*}{S}O_4$ с удельной активностью, отвечающей началу третьего участка кривой фиг. 1. Таким образом, взаимосвязь этих явлений, по-видимому не должна вызывать сомнений.

Ранее уже сообщалось [1], что радиоактивное излучение S^{35} влияет также на скорость изотопного обмена кислорода в системе $Na_2\overset{*}{S}O_4$–O_2^{18}. Спицын и Фиников в 1960 г. изучили этот процесс более подробно для препаратов $Na_2\overset{*}{S}O_4$, удельная радиоактивность которых лежала в пределах 0,08—25 mCu/г. Газообразный кислород был помечен при помощи O^{18} (1,5 ат. %). Опыты обмена проводились динамическим методом в интервале температур 620—790°. Измерение степени обмена осуществлялось посредством масс-спектрометра. Методика проведения экспериментов была аналогична описанной в [7]. На фиг. 3 показана зависимость величины степени обмена от удельной радиоактивности препаратов $Na_2\overset{*}{S}O_4$.

Наблюдаемая закономерность весьма напоминает картину, описанную для обмена серы в системе $K_2\overset{*}{S}O_4$—SO_3. При температуре 760° степень обмена кислорода из нерадиоактивного препарата Na_2SO_4 составляет ~1%. В этих же условиях препарат с активностью 0,08 mCu/г об-

менивается на 7,8%. Максимум обмена достигается при удельной радиоактивности $Na_2\overset{*}{S}O_4$, равной 1,6 mCu/г (55,8%). Затем наблюдается резкое падение скорости обмена (при 1,9 mCu/г — 8,2%) и медленный рост в результате дальнейшего увеличения активности (10,3 mCu/г — 15,4%; 25 mCu/г—24,3%). Можно предполагать, что в рассматриваемой реакции обмен совершается через адсорбируемый на поверхности твердого сульфата кислород. Три ветви кривой фиг. 3, вероятно, возникают по тем же причинам, какие были рассмотрены для изотопного обмена в системе $K_2\overset{*}{S}O_4—SO_3$.



Фиг. 3. Зависимость скорости изотопного обмена кислорода в системе $Na_2\overset{*}{S}O_4—O_2^{18}$ от удельной активности $Na_2\overset{*}{S}O_4$

Существенные результаты получены при изучении сорбции некоторых органических красителей из водных растворов на радиоактивной твердой фазе [1, 3]. Изменение концентрации красителей определялось спектрофотометрическим методом. Во всех опытах тщательно контролировалось отсутствие радиолиза примененных красителей при воздействии радиоактивного излучения. В качестве сорбента использовался сульфат бария, содержавший различные количества S^{35}, а в некоторых случаях — радий. Введение S^{35} в препараты $BaSO_4$, изученное в пределах удельных активностей 0,01—10 mCu/г, приводит к уменьшению сорбции метиленового голубого и к увеличению сорбции кислотного оранжевого по сравнению с нерадиоактивным сорбентом. Добавка радия оказывает прямо противоположное влияние. Можно предположить, что обнаруженное изменение сорбции красителей связано с появлением положительного заряда на осадке радиоактивного сульфата бария, содержащего S^{35}, за счет непрерывного излучения им β-частиц, и отрицательного заряда на осадке $Ba(Ra)SO_4$, обусловленного испусканием α-частиц с поверхности кристаллов. Таким образом, окрашенные катионы основного красителя (метиленовый голубой) должны действительно хуже сорбироваться в присутствии β-излучателя и лучше — при наличии α-излучателя. Поведение кислотного красителя, в котором окрашен анион, должно быть прямо противоположным. Опыты с другим красителем основного характера — бриллиантом зеленым — показали, что он ведет себя по отношению к радиоактивным сорбентам аналогично метиленовому голубому.

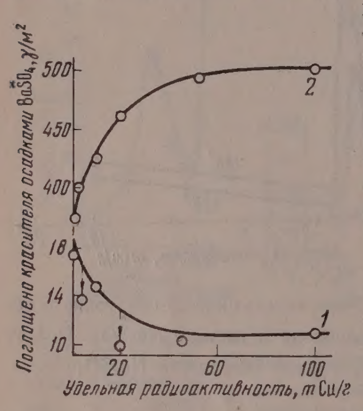
Спицын и Громов в 1960 г. распространили исследование сорбции красителей на препараты $BaSO_4$ с удельной активностью до 101 mCu/г. Полученные результаты оказались аналогичными ранее полученным. Сорбция метиленового голубого еще более уменьшается, а кислотного оранжевого увеличивается в условиях применения высокоактивных образцов сульфата бария. Здесь, однако, было замечено новое явление: препараты $Ba\overset{*}{S}O_4$ высокой активности, выдержанные в течение длительного времени (100—200 дней) и соответственно понизившие свою активность, проявляют по отношению к метиленовому голубому меньшую сорбционную способность по сравнению со свежеприготовленными образцами той же активности (фиг. 4).

Измерение удельной поверхности изученных сорбентов по методу Дерягина показало, что она не изменяется в результате длительно происходящего радиоактивного распада S^{35} в препаратах $BaSO_4$. Таким образом, приходится заключить, что выдержка высокоактивных образцов

сульфата бария, за счет длительного воздействия на них β-излучения, приводит к уменьшению числа активных центров адсорбции на поверхности сорбента без изменения ее общей величины.

Для кислотного оранжевого указанное явление не так легко обнаружить, поскольку с уменьшением удельной радиоактивности сорбция данного красителя уменьшается.

Спицын и Громов в 1960 г. изучили также влияние внешнего облучения на сорбционную способность сульфата бария. Исходный препарат $BaSO_4$ был прокален в вакууме при температуре 300—350° в специальном металлическом цилиндре. Затем он сохранялся в атмосфере азота под давлением 5 *атм*, во избежание адсорбции кислорода из воздуха, который мог бы при облучении образовать озон. Облучение электронами с энергией 800 keV, полученными при помощи линейного ускорителя, производилось в алюминиевой кювете с водяным охлаждением при продувании азота. Температура поддерживалась в пределах 15—30°. Кроме того, было исследовано облучение протонами с энергией 1,5 MeV, которые получались на электростатическом генераторе типа Ван-де-Граафа. Эти опыты проводились в вакууме (10^{-5}—10^{-6} *мм* рт. ст.). Несмотря на охлаждение мишени водой, препарат все же разогревался до 100—150°. Наведенной активности в образцах после облучения протонами не было обнаружено.



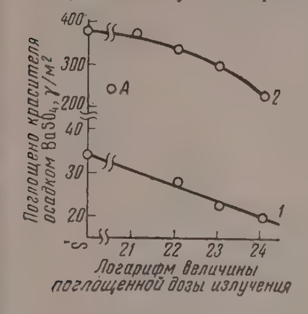
Фиг. 4. Влияние удельной радиоактивности $\overset{*}{BaSO_4}$ на сорбцию красителей:

1 — метиленовый голубой; 2 — кислотный оранжевый. Точки, отмеченные пунктиром, соответствуют выдержанным образцам

Изучение сорбционной способности облученных и необлученных препаратов $BaSO_4$ происходило одновременно. Исследование показало, что с увеличением поглощенной интегральной дозы электронного излучения значительно уменьшается сорбция обоих изученных красителей — метиленового голубого и кислотного оранжевого. Интересно отметить, что при понижении применяемой мощности дозы и одновременном увеличении времени обработки можно достигнуть значительного падения сорбционной емкости $BaSO_4$ при меньшей интегральной дозе облучения. Бомбардировка сульфата бария протонами вызывает гораздо более резкое понижение его сорбционной способности, чем облучение электронами при той же мощности дозы. Уменьшение адсорбции красителей облученными препаратами $BaSO_4$ происходит почти прямо пропорционально величинам доз поглощенного излучения (фиг. 5).

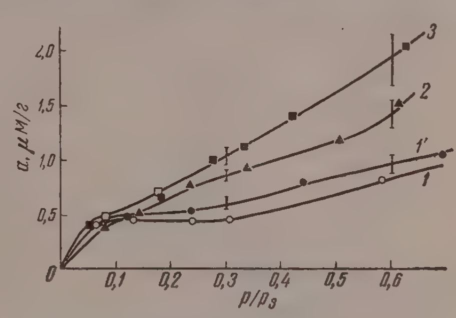
Препараты $BaSO_4$, подвергнутые облучению электронами или протонами, не претерпевают заметного химического разложения. Наблюдается появление светлой серовато-бурой окраски, которая исчезает через неделю, однако сорбционные свойства не восстанавливаются даже через 20—25 дней. После прокаливания в течение 1 часа при 200—250° окраска исчезает, а сорбционные свойства облученных образцов почти полностью восстанавливаются. Измерения удельной поверхности препаратов $BaSO_4$ показали, что она не изменяется в результате облучения. Таким образом, обработка сульфата бария частицами высокой энергии — электронами и протонами — оказывает своеобразное «полирующее» действие, которое, по-видимому, приводит к уменьшению на поверхности облученных препаратов числа активных центров, определяющих сорбционные свойства. Изложенные факты необходимо иметь в виду при попытках получения активных твердых тел методами облучения.

В настоящее время получены первые данные о влиянии радиоактивного излучения сорбента на процессы адсорбции газообразных веществ [8]. Опыты проводились с измельченными препаратами K_2SO_4, содержавшими S^{35}. Измерялась адсорбция паров метанола при помощи установки, описанной в [9]. Результаты приведены на фиг. 6. Адсорбция метанола образцом $K_2\overset{*}{S}O_4$ с удельной активностью 17,2 mCu/г оказалась на 20% выше, чем в случае нерадиоактивного препарата. Образец $K_2\overset{*}{S}O_4$ с удельной активностью 0,08 mCu/г, в котором β-распад происходил ~500 дней, имел сорбционную способность на 40% выше, чем нерадиоактивный K_2SO_4. Таким образом, имеет значение не только фактическая активность изучаемого сорбента, но и время его выдержки в условиях радиоактивного распада. Следует напомнить, что аналогичное явление — накопление эффекта облучения — наблюдалось и для изотопного обмена в системе $K_2\overset{*}{S}O_4$ — SO_3 [1].



Фиг. 5. Сорбция красителей сульфатом бария в зависимости от поглощенной осадком дозы внешнего электронного облучения:

1 — метиленовый голубой; 2 — кислотный оранжевый; точка A отвечает препарату $BaSO_4$, облученному протонами



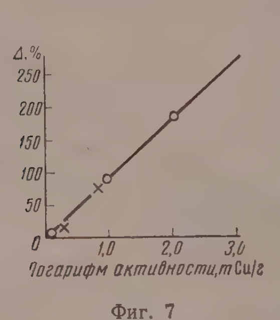
Фиг. 6. Адсорбция паров метанола на радиоактивных и нерадиоактивных образцах K_2SO_4 (25°):

1 и 1' — нерадиоактивные препараты K_2SO_4; 2 — радиоактивный препарат $K_2\overset{*}{S}O_4$ (17,2mCu/г) после выдержки 30 дней; 3 — радиоактивный препарат $K_2\overset{*}{S}O_4$ (0,08 mCu/г) после выдержки 473 дня. Черные точки относятся к образцам, откачанным перед опытом при 200°, остальные — к образцам, откачанным при 20°.

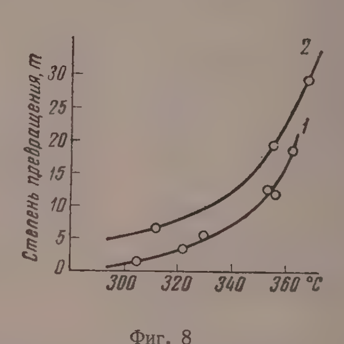
Продвинулись вперед наши исследования в области радиоактивных катализаторов. Установлено [10], что по мере распада S^{35}, входящей в состав катализатора для дегидратации циклогексанола (смесь $MgSO_4$ и Na_2SO_4), каталитическая активность его уменьшается в соответствии с закономерностью, описанной в предыдущей работе [4]. Указанное наблюдение позволяет отбросить предположение о том, что ту или иную роль в повышенной каталитической активности радиоактивных сульфатов магния и натрия играет хлор, образующийся при распаде S^{35}. С другой стороны, подтверждается высказанное ранее [4] мнение о том, что само β-излучение радиоактивного катализатора является причиной его повышенной каталитической активности (фиг. 7).

Исследования показали, что вместо S^{35} в $MgSO_4$ может быть введен другой радиоактивный изотоп, не входящий в состав катализатора, и он повышает его каталитическую активность. Так, например, хлористый кальций не является катализатором реакции дегидратации циклогексанола. Добавка $CaCl_2$ к сульфату магния приводит к сильному уменьшению степени превращения циклогесанола. Однако, присутствие в $CaCl_2$ радиоактивного изотопа Ca^{45} увеличивает каталитическую активность смеси $MgSO_4+CaCl_2$. Влияние Ca^{45}, при той же удельной активности, превосходит влияние S^{53}, что, несомненно, зависит от более высокой максимальной энергии β-излучения Ca^{45} (0,255 MeV) по сравнению с S^{35} (0,169 MeV). Во всяком случае энергия активации процесса дегидрата-

ции циклогексанола значительно снижается при добавке к сульфату магния радиоактивного $CaCl_2$. Следует добавить, что опыты дегидратации циклогексанола над обычным катализатором — сульфатом магния — при облучении его потоком электронов с энергией 800 keV, не привели к какому-либо ускорению процесса. Таким образом, и в этом случае радиоактивное излучение твердого тела оказывается более эффективным, чем его внешнее облучение.



Фиг. 7



Фиг. 8

Фиг. 7. Зависимость увеличения степени превращения циклогексанола от удельной радиоактивности катализатора (температура 410°). Крестики относятся к катализатору с исходной активностью 105,2 mCu/г после его выдержки соответственно 188 и 314 дней

Фиг. 8. Влияние радиоактивности трикальцийфосфатного катализатора на кинетику дегидратации н.додецилового спирта:

1 — нерадиоактивный катализатор; *2* — радиоактивный катализатор, содержащий P^{32} (27 mCu/г)

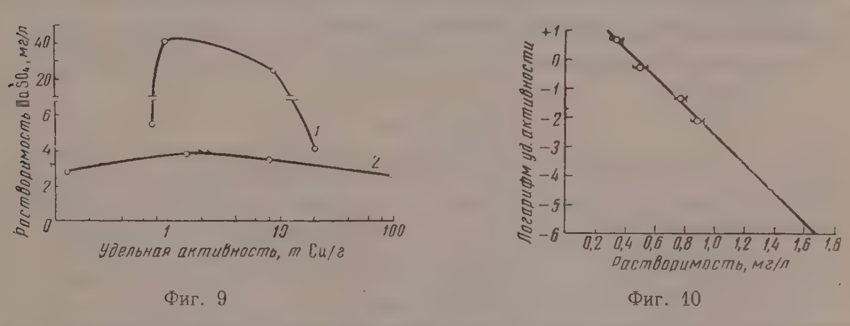
Успешные результаты получены при использовании новых радиоактивных катализаторов. Михайленко и Добросельская в 1960 г. изучили дегидратацию н. додецилового спирта на трикальцийфосфате. Введение в катализатор радиоактивного фосфора P^{32} позволило наблюдать при удельной активности препарата, равной 27,6 mCu/*г*, заметное ускорение процесса (фиг. 8).

Было установлено также влияние радиоактивного излучения на характер взаимодействия твердой фазы и насыщенного раствора в случае малорастворимых соединений. Спицын, Торченкова и Глазкова [11] изучили кинетику процесса растворения в воде сульфата бария, содержавшего различные количества S^{35}. При удельной радиоактивности препаратов в интервале 0,1—1,5 mCu/*г* наблюдается сначала значительное пересыщение растворов, которое устраняется после примерно 25 час. перемешивания жидкости с осадком. Осадки $Ba\overset{*}{S}O_4$ более высокой активности (9—20 mCu/*г* и выше) не показывают подобного явления: концентрация SO_4^{2-} в них увеличивается с течением времени.

Кинетика растворения осадка $Ba\overset{*}{S}O_4$ зависит также от способа его приготовления. Если исходным веществом служил радиоактивный сульфат натрия, переход ионов SO_4^{2-} в раствор совершается быстрее и после достижения равновесия вычисленная растворимость $Ba\overset{*}{S}O_4$ (20—40 *мг/л*, 20°) значительно превышает величину, известную для сульфата бария (2,3 *мг/л*, 18°), Если же осадки готовятся, исходя из меченой серной кислоты, растворимость $Ba\overset{*}{S}O_4$, измеряемая по концентрации ионов SO_4^{2-}, оказывается значительно более низкой (4—6 *мг/л*, 20°), хотя и превышает растворимость нерадиоактивного сульфата бария. Интересно отметить, что в обоих случаях найденная растворимость сульфата бария,

содержащего различные количества S^{35}, имеет максимум при удельной радиоактивности препаратов порядка 1—1,5 mCu/г (фиг. 9).

В качестве другого примера можно отметить проведенное Спицыным и Мощанской в 1960 г. измерение растворимости оксалата церия, меченого различными количествами Ce^{144} (период полураспада равен 282 дням). В идентичных условиях были приготовлены четыре образца оксалата церия с удельной радиоактивностью 0,008; 0,05; 0,5 и 4,3 mCu/г. Оказалось, что с увеличением удельной активности оксалата церия его растворимость, определяемая по индикатору Ce^{144}, уменьшается. Состав



Фиг. 9 Фиг. 10

Фиг. 9. Влияние удельной радиоактивности $BaSO_4$ на величину его растворимости в воде при 20° (измеренной по концентрации $\overset{*}{S}O_4^{2-}$)

Способы получения $Ba\overset{*}{S}O_4$; *1* — $BaCl_2 + Na_2\overset{*}{S}O_4$; *2* — $BaCl_2 + H_2\overset{*}{S}O_4$

Фиг. 10. Растворимость в воде оксалата церия различной удельной активности: температура 25°

донной фазы при этом практически не изменяется. Как показывает фиг. 10, растворимость оксалата церия линейно зависит от логарифма удельной радиоактивности препаратов. Экстраполяция прямой на ось абсцисс для бесконечно малой активности осадка дает величину растворимости оксалата церия, весьма близкую к найденной обычными методами — весовым и объемным анализом. Более резкое влияние радиоактивного изотопа на растворимость оксалата церия, по сравнению с $BaSO_4$, вероятно, можно объяснить высокой максимальной энергией излучения Ce^{144} (0,348 MeV) и дочернего, короткоживущего Pr^{144} (2,97 MeV; период полураспада равен 17,5 мин.). Воздействие излучения применяемого радиоактивного индикатора на величину растворимости малорастворимых соединений необходимо учитывать при использовании метода меченых атомов.

Новые экспериментальные данные, изложенные в настоящем докладе, подтверждают важное влияние радиоактивного излучения твердых тел на их физико-химические свойства и на протекающие с их участием гетерогенные процессы. Можно предполагать, что радиохимическое активирование поверхности твердых тел приобретет практическое значение в процессах адсорбции и гетерогенного катализа. Однако для выбора оптимальных объектов указанного применения радиоактивных веществ должна быть еще проведена большая исследовательская работа.

ВЫВОДЫ

1. Сообщены новые данные о влиянии радиоактивного излучения S^{35} на скорость изотопного обмена серы при высокой температуре в системах $K_2\overset{*}{S}O_4 — SO_3$ и $Na_2\overset{*}{S}O_4 — SO_3$ и кислорода в системе $Na_2\overset{*}{S}O_4 — O_2^{18}$. Внешнее облучение электронами высокой энергии воздействует на скорость изотопного обмена лишь при более высоких дозах, чем радиоактивное излучение.

2. Облучение сульфата бария электронами высокой энергии и протонами приводит к понижению его сорбционной способности по отношению к органическим красителям. Аналогичное влияние оказывает длительный β-распад S^{35}, входящей в состав сорбента.

3. Сульфат калия, содержащий S^{35}, имеет более высокую сорбционную способность по отношению к парам метилового спирта по сравнению с нерадиоактивным образцом K_2SO_4.

4. Приведены новые данные о влиянии добавок радиоактивных изотопов на каталитическую активность катализаторов.

5. Радиоактивное излучение влияет на процессы растворения и величину растворимости малорастворимых веществ.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
23.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Викт. И. Спицин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1296; Österr. Chem.-Z. **60**, 130 (1959).
2. Викт. И. Спицын и И. Е. Михайленко, Докл. АН СССР **121**, 319 (1958); Атомная энергия **5**, 463 (1958).
3. Викт. И. Спицын и В. В. Громов, Докл. АН СССР **123**, 722 (1958); Радиохимия **1**, 181 (1959).
4. А. А. Баландин, Викт. И. Спицын, Н. П. Добросельская и И. Е. Михайленко, Докл. АН СССР **121**, 495 (1958).
5. И. Е. Михайленко и Викт. И. Спицын, Докл. АН СССР **131**, 129 (1960).
6. Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко, И. В. Верещинский и П. Я. Глазунов, Докл. АН СССР **131**, 360 (1960).
7. Викт. И. Спицын и В. Г. Фиников, Докл. АН СССР **108**, 491 (1956).
8. Викт. И. Спицын, И. Е. Михайленко, А. В. Киселев и Л. Д. Белякова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, № 7.
9. Л. Д. Белякова и А. В. Киселев, Ж. физ. химии **33**, 1534 (1959).
10. А. А. Баландин, Викт. И. Спицын, Н. П. Добросельская, И. Е. Михайленко, И. В. Верещинский и П. Я. Глазунов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).
11. Викт. И. Спицын, Е. А. Торченкова и И. Н. Глазкова, Докл. АН СССР, **132** (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

А. А. ТОЛСТОПЯТОВА, А. А. БАЛАНДИН и В. Х. МАТЮШЕНКО

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ СВЯЗИ РЕАГИРУЮЩИХ АТОМОВ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КАТАЛИЗАТОРА MnO

Продолжая ранее начатое исследование [1, 2] превращения спиртов над закисью марганца, мы изучили кинетику дегидратации триметилкарбинола над этим катализатором. Применявшийся нами триметилкарбинол имел следующие константы: т. кип. 81,5—82° (750 *мм*); d_4^{20} 0,7885; n_D^{20} 1,3870. Методика проведения опытов и способ приготовления катализатора были описаны ранее [2]. Дегидратация триметилкарбинола проводилась в температурном интервале 330—380°. Газообразные продукты состояли только из непредельных углеводородов. Оказалось, что изобутилен довольно значительно растворяется в катализате, поэтому в катализате по методу бромных чисел Кауфмана — Виноградовой определялось количество растворенного изобутилена и при расчетах вносилась соответствующая поправка.

Константы скорости реакции рассчитывались из экспериментально определенных чисел молей прореагировавших веществ за единицу времени m на основании общего кинетического уравнения мономолекулярных каталитических реакций в проточной системе [3]:

$$[(\Sigma A_r + A_1\Sigma\nu_r) + P(z_rA_r + A_1\Sigma z_r\nu_r)]\ln\frac{A_1}{A_1 - m} - (\Sigma\nu_r + p\Sigma z_r\nu_r)\,m = Pksl. \quad (1)$$

В применении к изучаемой реакции дегидратации триметилкарбинола

$$(CH_3)_3\,COH \longrightarrow (CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2O,$$

где

$z_1 = 1$; $\nu_1 = 1$; $\nu_2 = 1$; $\nu_3 = 1$; P — велико; уравнение приобретает вид

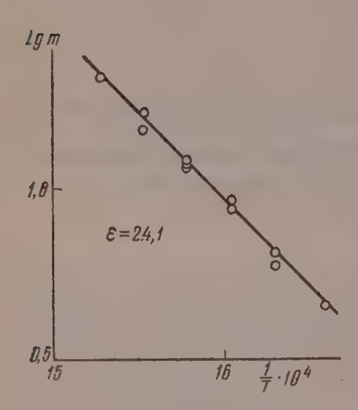
$$k = (z_2 + z_3)\,A_1\ln\frac{A_1}{A_1 - m} - (z_2 + z_3 - 1)\,m, \quad (2)$$

где k — константа скорости реакции; m — количество молей прореагировавшего вещества в единицу времени (миллилитров непредельных, выделившихся в 1 мин.); A_1 — количество молей исходного вещества, поступающее в реактор в единицу времени (миллилитров газа НТД, которые образовались бы при полном превращении исходного вещества в 1 мин.); z — относительные адсорбционные коэффициенты. Относительные адсорбционные коэффициенты определялись из опытов со смесями реагирующего вещества с одним из продуктов реакции. Расчет проводился по формуле [4]

$$z = \frac{\dfrac{m_0}{m} - 1}{\dfrac{100}{p} - 1}, \quad (3)$$

где m_0 — количество миллилитров непредельных, образовавшихся при пропускании чистого вещества; m — количество миллилитров непредельных, образовавшихся при пропускании смеси с молярным содержанием p.

Первая серия опытов была поставлена с целью определения кажущейся энергии активации. Данные этих опытов представлены в табл. 1 и на фиг. 1. Энергия активации рассчитывалась по уравнению Аррениуса из зависимости $\lg m$ от $\frac{1}{T}$ и получилась равной 24,1 *ккал/М*. В табл. 2—3 собраны результаты опытов по определению относительных адсорбционных коэффициентов изобутилена и воды. В условиях эксперимента со смесями спирт — вода не исключена была возможность частичного окисления закиси марганца, но продолжительная регенерация катализатора (2—2,5 час) всегда возвращала катализатор к первоначальной активности. Определение относительных адсорбционных коэффициентов и их температурной зависимости позволило рассчитать по ранее данному способу [5] изменение свободной энергии ΔF, теплосодержания ΔH и энтропии ΔS, происходящее при вытеснении триметилкарбинола изобутиленом и водой с активных центров катализатора:



Фиг. 1. Дегидратация триметилкарбинола

$$\Delta F = -RT\ln z; \quad \Delta H = \frac{4,57\,(\lg z_1 - \lg z_2)}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}; \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T}. \qquad (4)$$

Полученные результаты собраны в табл. 4. Истинная энергия активации дегидратации триметилкарбинола, вычисленная из зависимости $\lg k$ от $\frac{1}{T}$ ($\varepsilon = 31,0$ *ккал/М*), оказалась на 6,9 *ккал* выше кажущейся энергии активации ($\varepsilon' = 24,1$ *ккал/М*).

Ранее на закиси марганца нами изучена кинетика дегидрогенизации изопропилового спирта, циклогексанола и циклогексена [2]. В данной

Таблица 1

Дегидратация триметилкарбинола

(объем MnO 16 *мл*; длина слоя 8 *см*; ΣA_γ 63,7 *мл/мин*; $\varepsilon = 24,1$ *ккал/М*)

Температура в °С	m в *мл/мин*	m в *мл/мин·мл. кат*	$\lg k_0$	$\frac{\varepsilon}{\lg k_0}$	m вычисл. по $\varepsilon = 24,1$	Степень превращения в %
360	12,0	0,750	8,200	2,94	0,740	18,84
380	20,8	1,300	8,189	2,94	1,313	32,64
330	4,5	0,281	8,199	2,94	0,278	7,06
350	8,7	0,544	8,196	2,94	0,542	13,67
340	6,0	0,375	8,184	2,94	0,384	9,42
360	11,7	0,731	8,189	2,94	0,740	18,37
370	15,1	0,944	8,174	2,95	0,986	23,70
340	6,4	0,400	8,212	2,93	0,384	10,05
370	15,9	0,994	8,197	2,94	0,986	25,00
350	9,1	0,569	8,215	2,93	0,542	14,30
360	11,3	0,706	8,174	2,95	0,740	17,74

* k_0—предэкспоненциальный член уравнения Аррениуса.

Таблица 2

Относительные адсорбционные коэффициенты изобутилена
(смеси триметилкарбинол—изобутилен)

Количество спирта в смеси в мол. %	m	z	Количество спирта в смеси в мол. %	m	z	Количество спирта в смеси в мол. %	m	z
Температура 380°			Температура 370°			Температура 360°		
100	20,8		100	15,9		100	12,5	
64	12,3	1,23	64	8,0	1,76	64	4,9	2,73
39	7,3	1,19	39	4,2	1,79	39	2,3	2,84
100	20,8		100	15,9		100	12,5	
64	12,2	1,25	64	8,5	1,55	64	4,9	2,73
39	7,4	1,16	64	8,1	1,71	39	2,3	2,84
100	20,8		39	4,1	1,84			
64	7,3	1,19						
		$z_{ср}=1,20$			$z_{ср}=1,73$			$z_{ср}=2,78$

Таблица 3

Относительные адсорбционные коэффициенты воды
(смеси триметилкарбинол—вода)

Количество спирта в смеси в мол. %	m	z	Количество спирта в смеси в мол. %	m	z
Температура 380°			Температура 360°		
100	20,8		100	12,5	
85,5	11,1	5,17	85,5	7,1	4,50
53	3,9	4,90	53	2,3	4,98
100	20,8		100	12,5	
85,5	11,2	5,09	85,5	7,2	4,32
53	3,8	5,06	53	2,3	4,98
		$z_{ср}=5,05$			$z_{ср}=4,70$

Таблица 4

Термодинамические функции

Триметилкарбинол — изобутилен				Триметилкарбинол — вода			
температура в °С	ΔH в *кал/М*	ΔF в *кал/М*	ΔS в *кал/град·М*	температура в °С	ΔH в *кал/М*	ΔF в *кал/М*	ΔS в *кал/град·М*
360	—32700	—1285	—49,6	360	2018	—1949	6,27
370	—32700	— 700					
380	—32700	— 236	—49,7	380	2018	—2097	6,31

работе изучена кинетика дегидратации триметилкарбинола. Это позволяет по известному методу [6] определить энергии связи реагирующих атомов с поверхностью катализатора.

Индексы этих реакций таковы:

```
C—C       C—O       C—C
|  |      |  |      |  |
H  H      H  H      H  O

 (I)      (II)      (III)
```

где I — дегидрогенизация углеводородов; II — дегидрогенизация спиртов; III — дегидратация спиртов. Энергетические барьеры для этих реакций,

когда реакция лимитируется адсорбцией, равны:

$$E_1 = -2Q_{\text{С—Н}} + 2Q_{\text{С—к}} + 2Q_{\text{Н—к}}$$

$$E_2 = -Q_{\text{С—Н}} - Q_{\text{С—О}} + Q_{\text{С—к}} + Q_{\text{О—к}} + 2Q_{\text{Н—к}} \quad (5)$$

$$E_3 = -Q_{\text{С—Н}} - Q_{\text{О—С}} + 2Q_{\text{С—к}} + Q_{\text{Н—к}} + Q_{\text{О—к}}$$

Учитывая данные Кондратьева [7] по энергиям связи в органических молекулах ($Q_{\text{С—Н}} = 98{,}7$ и $Q_{\text{С—О}} = 85{,}5$ в *ккал*), а также соотношения $\varepsilon = -\frac{3}{4}E$, решая систему уравнений (5), получим:

$$Q_{\text{Нк}} = \frac{1}{3}(-\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 + 2\varepsilon_3) + 62$$

$$Q_{\text{Ск}} = \frac{1}{3}(-\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3) + 45{,}1 \quad (6)$$

$$Q_{\text{Ок}} = \frac{1}{3}(3\varepsilon_1 - 2\varepsilon_2 - 2\varepsilon_3) + 48{,}6$$

Энергия активации реакции дегидрогенизации циклогексана равна $\varepsilon_1 = 32{,}0$ (ввиду малой степени превращения до 4% истинная и кажущаяся энергии активации в этом случае близки). Истинная энергия активации реакции дегидрогенизации изопропилового спирта равна $\varepsilon_2 = 31{,}9$ и истинная энергия активации реакции дегидратации триметилкарбинола равна $\varepsilon_3 = 31{,}0$. С учетом этих данных энергии связей реагирующих атомов с поверхностью катализатора равны: $Q_{\text{Н—к}} = 50{,}75$ $Q_{\text{С—к}} = 26{,}7$ и $Q_{\text{О—к}} = 38{,}8$. Если взять энергии связи в органических молекулах, по данным Коттрела [8], то найденные, $Q_{\text{Н—к}}$ и $Q_{\text{О—к}}$ не меняются, а $Q_{\text{С—к}}$ уменьшается на 8,3 *ккал*.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика дегидратации триметилкарбинола на закиси марганца. Определены относительные адсорбционные коэффициенты воды и изобутилена и их зависимость от температуры. Рассчитаны термодинамические функции каталитически активной поверхности.

2. Кинетическим методом определены энергии связи реагирующих атомов органической молекулы с поверхностью катализатора.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова и
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
14.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин и Э. М. Дмитриев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1404.
2. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин и В. Х. Матюшенко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 787.
3. А. А. Баландин, Ж. общ. химии **12**, 153 (1942).
4. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1946**, 464.
5. А. А. Баландин, Докл. АН СССР **63**, 33 (1948).
6. А. А. Баландин, Ж. общ. химии **16**, 793 (1946).
7. В. Н. Кондратьев, Успехи химии **26**, 861 (1957).
8. Т. Л. Коттрелл, Прочность химических связей, ИЛ, М., 1956.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Р. Ф. ВАСИЛЬЕВ, З. Г. КОЗЛОВА, Л. Г. ЧУЧУКИНА, В. Я. ШЛЯПИНТОХ и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

ОБ ИЗМЕНЕНИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СТЕАРАТА НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА

Каталитическое действие солей металлов в цепных реакциях окисления углеводородов обычно связывают с дополнительным образованием радикалов при взаимодействии соли металла с гидроперекисью. Вследствие быстрой реакции между солью металла и гидроперекисью ее максимальная концентрация в ходе катализированной реакции оказывается значительно более низкой, чем в некатализированной. Этот факт отмечался во многих экспериментальных работах. Однако при жидкофазном окислении ряда углеводородов, катализированном стеаратом никеля $NiSt_2$ нами было обнаружено, что максимальная концентрация гидроперекиси в присутствии стеарата никеля практически соответству-лизированной реакции. Исследованию этого явления и посвящена настоящая работа. В работе показано, что аномальный ход кинетической кривой гидроперекиси в реакции окисления этилбензола связан с дезактивацией катализатора в процессе окисления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отдельные опыты были проведены с реакцией окисления н. декана, но основное исследование было выполнено на примере реакции окисления этилбензола. Как видно из фиг. 1 и 2, количество образующейся гидроперекиси в присутствии стеарата никеля практически соответствуют наблюдаемым в некатализированных реакциях. Интересен, в частности, факт, что концентрация гидроперекиси при катализе стеаратом никеля почти в 100 раз выше, чем при катализе стеаратом кобальта. Поскольку можно было предполагать, что в присутствии $NiSt_2$ инициирование цепей происходит не только по реакции $NiSt_2$ с гидроперекисью, но и по реакции с одним из продуктов окисления, была проверена возможность прямой реакции между $NiSt_2$ и продуктами окисления — спиртом и ацетофеноном. Возможность такого механизма отмечалась в литературе, например в работе Бона с сотрудниками [1], которые показали, что в реакции каталитического окисления бензальдегида инициирование цепей по реакции

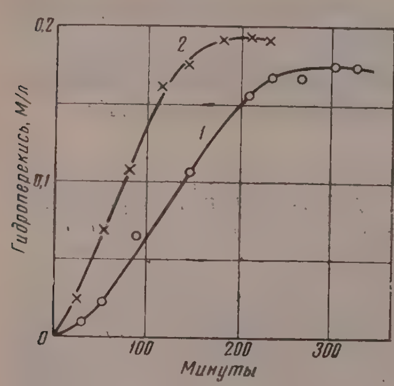
$$Co^{+++} + C_6H_5C\Big\langle^{O}_{H} \longrightarrow Co^{++} + H^{+} + C_6H_5C{\nearrow}^{O}$$

идет гораздо быстрее, чем по реакции:

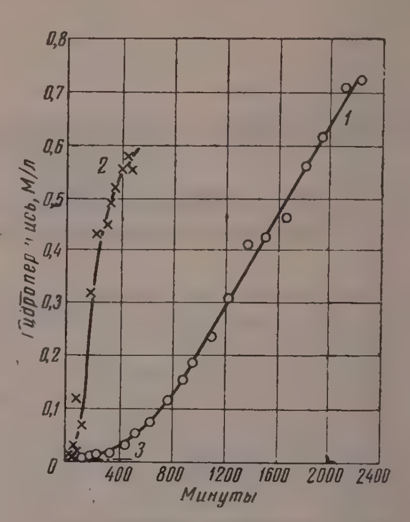
$$Co^{+++} + C_6H_5C\Big\langle^{O}_{OOH} \longrightarrow Co^{++} + H^{+} + C_6H_5C\Big\langle^{O}_{OO}.$$

В проведенных опытах в раствор этилфенилкарбинола или бензилового спирта или ацетафенона в этилбензоле (0,02 *М/л*) вводился $NiSt_2$

(0,01 *М/л*). Полученный раствор выдерживался в течение 5 час. в отсутствие кислорода при 120°. После охлаждения определялось содержание спирта или ацетофенона, в зависимости от того, с которым из продуктов проводился опыт. В опытах не было обнаружено изменения концентрации спирта или кетона, т. е. они не реагируют с катализатором.

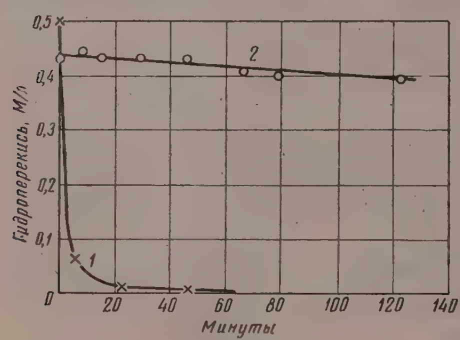


Фиг. 1. Кинетика накопления гидроперекиси при окислении н.декана при 144°:
1 — без катализатора; *2* — в присутствии стеарата никеля, 0,014 *мМ/мл*



Фиг. 2. Кинетика накопления гидроперекиси при окислении этилбензола при 120°:
1 — без катализатора; *2* — в присутствии стеарата никеля, 0,016 *мМ/мл*; *3* — в присутствии стеарата кобальта, 0,017 *мМ/мл*

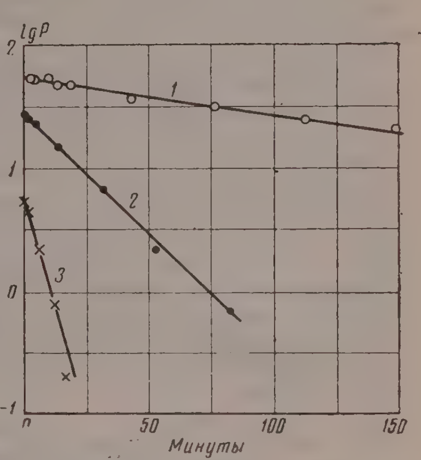
В других опытах сопоставлялась каталитическая активность исходного катализатора с активностью катализатора, уже находившегося определенное время в реагирующей системе. За меру каталитической активности принималась константа скорости каталитического распада гидроперекиси этилбензола. Результаты двух типичных опытов представлены графически на фиг. 3. В одном из этих опытов в течение 260 мин. реакция окисления этилбензола велась в присутствии $NiSt_2$ при 120°. Затем смесь быстро охлаждалась до комнатной температуры, и в течение 30 мин. через смесь продувался азот (свободный от кислорода) с целью удаления растворенного кислорода. После этого смесь снова нагревалась до 120° и из реакционного сосуда периодически отбирались пробы на перекись.



Фиг. 3. Кинетика распада гидроперекиси в углеводороде, окислявшемся 260 мин. при 120°:
1 — с добавкой свежего катализатора 0,016 *мМ/мл*; *2* — без добавления катализатора

Второй опыт проводился точно так же, как и первый, но перед повторным нагреванием оксидата в реакционный сосуд вводилась навеска свежего катализатора. Как видно из фиг. 3, во втором опыте скорость распада перекиси была во много раз больше, чем в первом. Это означает, что каталитическая активность $NiSt_2$ в ходе реакции

окисления утрачивается практически полностью. Такое падение активности катализатора, очевидно связано с накоплением продуктов, взаимодействующих с катализатором. На существование таких продуктов указывают и опыты, в которых измерялась зависимость скорости каталитического распада гидроперекиси этилбензола W от начальной концентрации гидроперекиси $(ROOH)_0$. Соответствующие полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых приведены на фиг. 4. Как видно из фиг. 4, в этих опытах наблюдается весьма необычное явление. Константа скорости распада k убывает при увеличении $(ROOH)_0$, хотя в пределах каждого опыта распад идет по закону первого порядка и константа скорости сохраняет постоянное значение до самого конца реакции. Такая зависимость k от $(ROOH)_0$ получена не на чистой гидроперекиси, а на оксидате.



Фиг. 4. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых распада гидроперекиси при 120°; катализатор — стеарат никеля 0,008 *мМ/мл*; начальные концентрации гидроперекиси:

1—0,54 *мМ/мл*; *2*—0,27 *мМ/мл*; *3*—0,054 *мМ/мл*

Для качественного объяснения наблюдаемого эффекта допустим, что оксидат содержит вещество X, образующее неактивный комплекс со стеаратом никеля $NiSt_2 \cdot X$. Как следует из опытов, в которых изучался распад перекиси при различных начальных концентрациях $NiSt_2$, а также из опытов по распаду перекиси (фиг. 4), $W = k(NiSt_2) \cdot (ROOH)$, где $(ROOH)$ — концентрация гидроперекиси. В присутствии вещества X часть $NiSt_2$ связывается в комплекс и концентрация $NiSt_2$

$$(NiSt_2) = [(NiSt_2)_0 - (NiSt_2 \cdot X)] = \frac{(NiSt_2 \cdot X)}{K\,[(X_0) - (NiSt_2 \cdot X)]};$$

где K — константа равновесия реакции комплексообразования; индексы «0» — относятся к начальным концентрациям.

Мы готовили растворы с разной начальной концентрацией перекиси путем разбавления оксидата чистым этилбензолом. Поэтому величина $X_0 = \alpha(ROOH)_0$, где α — постоянная. Учитывая это соотношение и подставляя значение $(NiSt_2)$ в выражение для W, имеем:

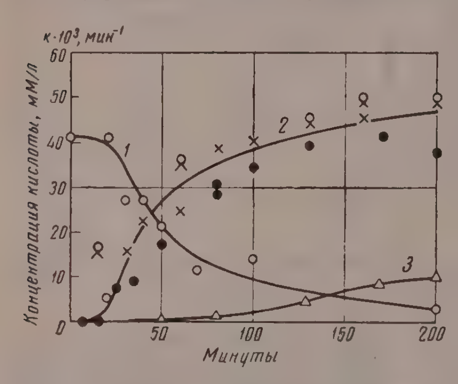
$$W = \left\{k\,\frac{(NiSt_2 \cdot X)}{K\,[\alpha\,(ROOH)_0 - (NiSt_2 \cdot X)]}\right\}(ROOH),$$

где фигурной скобкой выделена брутто-константа скорости распада перекиси. Из полученного соотношения следует, что брутто-константа скорости возрастает при уменьшении $(ROOH)_0$. Таким образом, наблюдаемая зависимость константы скорости распада от начальной концентрации может быть объяснена присутствием в оксидате продукта, дезактивирующего катализатор.

В каждом данном опыте по распаду гидроперекиси константа скорости хорошо сохраняется по ходу процесса. Это означает, что продукты распада гидроперекиси — спирт и кетон — практически не изменяют ак-

тивности катализатора. Вместе с тем, как видно из предыдущего, в присутствии кислорода, когда идет процесс дальнейшего окисления продуктов распада, активность катализатора убывает в ходе процесса. Поскольку в результате окисления продуктов распада перекиси в системе накапливаются кислоты, можно предположить, что именно кислоты дезактивируют катализатор, например путем образования нерастворимых солей [2—4].

В связи с таким предположением были проведены опыты, в которых сопоставлялась кинетика утраты катализатором его активности с кинетикой накопления кислот. Небольшая часть каждой из проб, отбираемых по ходу реакции, анализировалась на содержание кислот; большая часть



Фиг. 5. Зависимость активности катализатора от глубины реакции:

1 — изменение активности катализатора в ходе реакции; 2 — кинетическая кривая накопления кислот; 3 — кинетическая кривая накопления водорастворимых кислот при 120°. Стеарат никеля — 0,0043 *мМ/мл*

Фиг. 6. Зависимость активности катализатора от содержания уксусной кислоты в этилбензоле при 120°. Стеарат никеля — 0,0043 *мМ/мл*

упаривалась в вакууме до постоянного веса при температуре 45°. Полученные порошки катализатора растворялись в оксидате, содержащем перекись, и в атмосфере азота при 120° измерялась кинетика распада перекиси. Об активности катализатора можно было судить по величине константы скорости распада перекиси. Полученные кривые изменения активности катализатора в ходе реакции и кинетические кривые накопления кислот изображены на фиг. 5. Полная симбатность кривых свидетельствует о том, что падение активности катализатора связано с его реакцией с кислотами.

Следует отметить, что в изученных системах реакция обменного взаимодействия между свободной кислотой и солью весьма сложна. Об этом свидетельствуют опыты с добавками уксусной или бензойной кислот в раствор гидроперекиси и $NiSt_2$ в этилбензоле. В этилбензол вносили навеску $NiSt_2$ и кислоту. Смесь выдерживали в течение 2 час. в отсутствие кислорода при 120° с тем, чтобы прошла обменная реакция между солью и кислотой. Затем раствор охлаждали, добавляли в него гидроперекись, 30 мин. продували азот и снова нагревали до 120°, измеряя при этой температуре кинетику распада перекиси. Как видно из фиг. 6, уксусная кислота действительно почти полностью дезактивирует катализатор. Для того чтобы понизить активность катализатора, например в 10 раз, нужно в 5—6 раз больше кислоты, чем для такого же понижения активности в самой реакции окисления. В присутствии бензойной кислоты каталитический распад гидроперекиси начинается со значительно большей скоростью, чем без добавки кислоты, но в ходе реакции скорость распада быстро убывает и становится значительно меньше, чем скорость в отсутствие добавки.

Установленный нами факт падения активности катализатора в ходе реакции позволяет естественным образом понять ход кривой накопления перекисей в реакции, катализированной стеаратом никеля (см. фиг. 1 и 2). За время достижения максимальной концентрации перекиси соль никеля полностью дезактивируется. Поэтому реакция переходит на некатализированный режим, и максимальные концентрации перекиси практически совпадают. Наряду с этим в присутствии стеарата никеля максимальная концентрация достигается быстрее, поскольку на начальных стадиях реакции он оказывает сильное каталитическое действие.

Результаты этой работы лишний раз свидетельствуют о том, что при каталитическом окислении углеводородов соли металлов являются, строго говоря, не катализаторами, а инициаторами процесса; их активность, а зачастую и механизм действия, изменяются в ходе процесса. По этой причине наблюдаемая кинетика реакции отражает не только свойства реагирующей системы, но и изменения активности и функций катализатора на различных стадиях химического превращения. В результате анализ кинетических закономерностей чрезвычайно усложняется. В исследованиях механизма катализа следует особое внимание уделять вопросу стабилизации катализатора. Стабилизация катализатора, по-видимому, намного упростит работу по выяснению механизма каталитического действия солей металлов.

ВЫВОДЫ

1. В реакции окисления этилбензола, катализированной стеаратом никеля, активность катализатора постепенно убывает в результате взаимодействия стеарата никеля с кислотами, образующимися в процессе окисления.

2. Аномальный ход кинетической кривой накопления гидроперекиси в катализированной реакции связан с дезактивацией катализатора.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
18.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. H. Bawn, Disc. Faraday Soc. **14**, 181 (1953).
2. Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии **30**, 2327 (1956).
3. В. К. Цысковский, Получение искусственных кислот окислением керосиновых фракций, Гостоптехиздат, М., 1954.
4. Б. Г. Фрейдин, Ж. прикл. химии **30**, 768 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

К. Е. КРУГЛЯКОВА и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СТАДИИ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРА

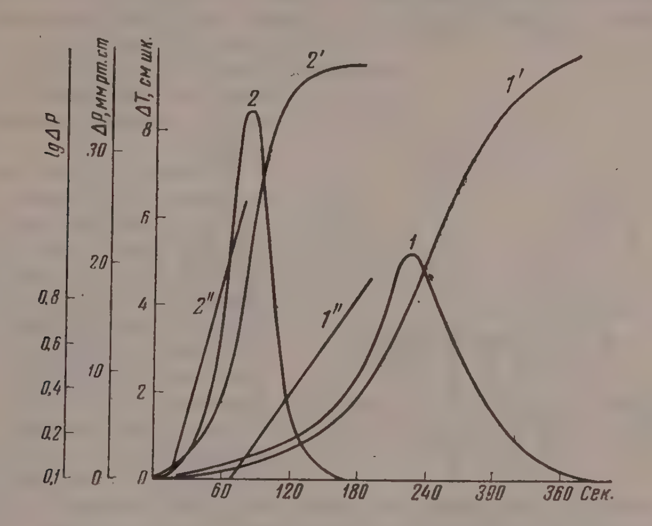
Исследование разогрева реагирующей смеси в ходе экзотермических реакций является одним из весьма эффективных методов изучения кинетики и механизма сложных цепных реакций. В частности, этим методом удалось доказать наличие двух разделяющихся во времени макроскопических стадий в реакциях катализированного бромистым водородом окисления пропана в ацетон [1], изобутана в третичную гидроперекись бутила [2], этана в уксусную кислоту [3], а также при окислении пропана в присутствии NO_2 [4]. Два максимума разогрева были получены Уризко и Поляковым [5], а также Ениколоповым и Конаревой [6] при исследовании окисления метана кислородом с добавками окислов азота. Ениколопов и Конарева считают, что первый из этих максимумов обусловлен реакцией взаимодействия NO_2 с метаном, второй — окислением метана индуцированным промежуточным продуктом, образовавшимся в первой стадии; ими же были получены два максимума тепловыделения при добавках хлора, брома, HCl и HBr к смеси метана с кислородом.

Наши предыдущие работы по изучению реакции окисления пропана в присутствии хлора давали основания предположить, что и в этом случае осуществляется начальная макроскопическая инициирующая стадия, которая затем индуцирует протекание основного процесса окисления пропана. Действительно, изучение разогрева реакционной смеси в ходе процесса показало наличие в механизме реакции двух макроскопических стадий (двух режимов тепловыделения). В настоящей работе показано, что этот результат может быть интерпретирован с точки зрения возможности протекания в системе двух разветвленных цепных реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование реакции окисления пропана методом измерения разогрева смеси в ходе процесса проводилось на обычной статической установке с кварцевым реакционным сосудом ($d=30$ *мм*) с дифференциальной термопарой (медь — константан, с диаметром проволоки 0,05 *мм*), заключенной в капилляр ($d=0,4$ *мм*). Один спай термопары находился в центре сосуда на половине его длины, а другой — на стенке реакционного сосуда. Эта термопара позволяла измерять разницу температур реагирующей смеси в центре сосуда и на стенке. Изменение давления в сосуде измерялось при помощи мембранного манометра. На фиг. 1 представлены кривые скорости тепловыделения и кинетические кривые изменения давления для 340 и 358° для стехиометрической смеси пропана с кислородом при $P_{\text{нач}} = 244$ *мм* рт. ст. Максимум тепловыделения для температутуры 340° равен $\Delta T_m = 5{,}15$ *см* шкалы (или 3,1°); для температуры 358° — $\Delta T_m = 8{,}4$ *см* шкалы (или 4,90°).

Линейный характер полулогарифмических анаморфоз начальных участков кривых $\Delta p - t$, представленных на той же фиг. 1, указывает, что закон Семенова для начального периода цепных разветвленных реакций

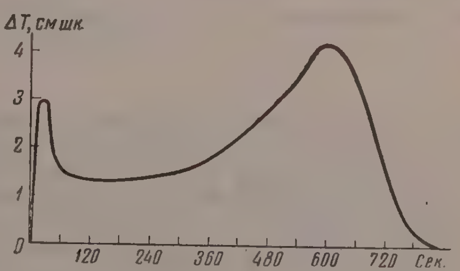


Фиг. 1. Зависимость скорости выделения тепла (*1, 2*) и изменения давления (*1′, 2′*) от температуры для смеси $C_3H_8+O_2$; $P_{нач}=244$ *мм* рт. ст. Здесь же представлены логарифмические анаморфозы кривых изменения давления (*1″, 2″*). *1, 1′, 1″* — для температуры 340°; *2, 2′, 2″* — для температуры 358°

$\Delta P \approx Ae^{\varphi t}$ соблюдается достаточно хорошо. Этот же закон мы получили ранее для кинетических кривых образования альдегидов при проведении реакции в струевых условиях. Поскольку суммарная скорость выделения тепла пропорциональна скорости химической реакции

$$\Delta T_m = \frac{QR^2W}{4\lambda \cdot 760 \cdot 22\,400} \frac{273}{T_i}.$$

то вполне естественно, что величина разогрева реагирующей смеси соответствует точке перегиба кинетической кривой изменения давления.



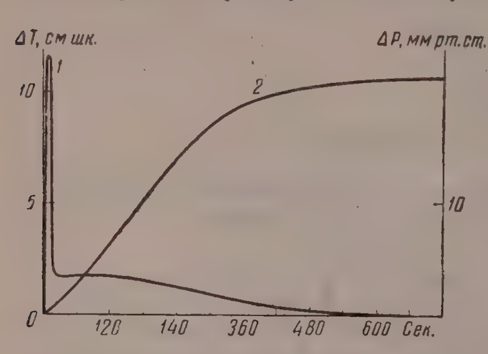
Фиг. 2. Кривая скорости выделения тепла для смеси $C_3H_8+O_2+2\%\ Cl_2$ при $P_{нач}$ =**478 *мм* рт.** ст. и $T=327°$

Характер тепловыделения существенно изменяется при введении в систему небольших добавок хлора. Представленная на фиг. 2 кривая изменения разогрева смеси для реакции в присутствии хлора (2% по объему) имеет два характерных максимума при температуре 327°. Первый максимум достигается через 25 сек. после начала реакции и имеет величину 2,9 *см* шкалы (или 1,76°), второй — через 600 сек. и имеет величину 4,2 *см* шкалы (или 2,55°). Наличие двух максимумов отражает существование двух макроскопических стадий.

На фиг. 3, 4, 5 представлены кривые изменения разогрева и кинетические кривые изменения давления при разных добавках хлора и разных температурах. Отчетливо видно, что на величину максимумов и их соот-

ношение сильно влияют условия проведения опыта (температура, давление, количество добавляемого хлора).

В работе [6] были рассмотрены варианты двухстадийных процессов с точки зрения характера соответствующих им кривых тепловыделения и подчеркнуто, что два максимума тепловыделения будут иметь место, если обе стадии имеют автокаталитический характер.



Фиг. 3. Кривая скорости выделения тепла (*1*) и изменения давления (*2*) для смеси $C_3H_8+ + O_2 + 8\%\ Cl_2$ при $P_{нач}=244$ *мм* рт. ст. и $T=340°$

В нашем случае мы сделали попытку объяснить наличие двух максимумов тепловыделения протеканием в системе двух вырожденно-разветвленных реакций. При этом продукт, образующийся в результате первой стадии, обусловливает вырожденное разветвление во второй стадии. Расчет предложенной схемы действительно позволяет получить два максимума для расчетной кривой тепловыделения, аналогичные тем, которые мы наблюдаем на опыте. В общем схематизированном виде механизм реакции может быть представлен следующим образом:

$$B + R \rightarrow C + R \qquad (1)$$

$$C \rightarrow 2R \qquad (2)$$

$$A + R' \rightarrow D + Q' \qquad (3)$$

$$D + C \rightarrow 2R' \qquad (4)$$

$$R \rightarrow \text{— гибель} \qquad (5)$$

$$R' \rightarrow \text{— гибель,} \qquad (6)$$

где B — инициирующая добавка; A — исходное вещество; R и C — свободный радикал и конечный продукт первой стадии; R′ и D — свободный радикал и конечный продукт второй стадии. Реакции 2 и 4 являются реакциями разветвления, в которых участвует промежуточный продукт C, образовавшийся в результате протекания первой макроскопической стадии. Обрыв цепи осуществляется за счет гибели радикалов по реакциям 5 и 6. Мы полагаем, что происходит линейный обрыв цепи с гибелью радикалов на стенке реакционного сосуда.

Скорость зарождения радикалов W_0 и W_0' играет существенную роль в начальный период времени, изменяя период индукции. В уже развившейся реакции большее значение имеет разветвление. Поэтому мы для простоты расчета рассматриваем процесс с некоторого времени $t=t_1$, считая от начала реакции, когда можно пренебречь скоростью зарождения цепей W_0, W_0'. Нетрудно выписать дифференциальные уравнения для скоростей образования всех продуктов

$$\frac{dR}{dt} = W_0 + 2k_2C - k_5R \approx 2k_2C - k_5R$$

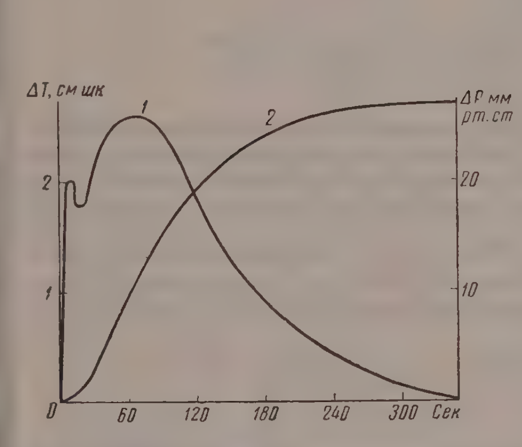
$$\frac{dC}{dt} = k_1BR - k_2C - k_4DC \approx k_1BR - k_4DC$$

$$\frac{dB}{dt} = -k_1 BR \qquad \frac{dD}{dt} = a_3 R' - k_4 DC \approx a_3 R'$$

$$\frac{dR'}{dt} = W'_0 - k_6 R' + 2k_4 DC \approx 2k_4 DC - k_6 R',$$



где $a_1 k_1 A$; $a_3 = k_3 A$.



Фиг. 4. Кривая скорости выделения тепла (1) и изменения давления (2) для смеси $C_3H_8 + O_2 +$ 3,5% Cl_2 при $P_{нач} = 244$ мм рт. ст. и $T = 358°$

Фиг. 5. Кривая скорости выделения тепла (1) и изменения давления (2) для смеси $C_3H_8 + O_2 + 8\%$ Cl_2 при $P_{нач} = 244$ мм рт. ст. и $T = 372°$

Пренебрегая величиной W_0, W'_0, полагая стационарными концентрации активных центров и пренебрегая расходованием D, C на вырожденное разветвление, получим:

$$R = 2\frac{k_2}{k_5} C \qquad R' = 2\frac{k_4}{k_6} CD$$

$$\frac{dB}{dt} = -2k_1 B \frac{k_2}{k_5} C = -2\frac{k_1 k_2}{k_5} BC; \quad C = -\frac{dB}{dt}\frac{k_5}{2k_1 k_2 B}$$

$$\frac{dD}{dt} = a_3 R' = 2\frac{a_3 k_4}{k_6} DC = \frac{2a_3 k_4}{k_6} D\left(-\frac{dB}{dt}\frac{k_5}{2k_1 k_2 B}\right) = -\frac{D}{B}\frac{dB}{dt}\alpha,$$

где

$$\alpha = \frac{a_3 k_4 k_5}{k_6 k_1 k_2}.$$

Из $\frac{dD}{D} = -\frac{dB}{B}\alpha$ находим, что:

$D = D_0 \left(\frac{B_0}{B}\right)^{\alpha}$. Подставляя это значение в $\frac{dC}{dt} = \frac{dB}{dt}\left(\frac{D_0 B_0^{\alpha}}{B^{\alpha+1}}\beta - 1\right)$,

где $\beta = \frac{k_4 k_5}{2k_1 k_2}$, получим:

$$dC = dB\left(\frac{D_0 B_0^{\alpha}}{B^{\alpha+1}}\beta - 1\right).$$

Интегрирование этого уравнения при условии, что при $C=C_0$, $B=B_0$, дает:

$$C = B_0 + C_0 + \frac{D_0\beta}{\alpha} - B - \frac{D_0B_0^{\alpha}}{\alpha B^{\alpha}}\beta.$$

Подставляя найденное значение в уравнение для $\frac{dB}{dt}$, находим:

$$\frac{dB}{dt} = -k_1BR = -2\frac{k_1k_2}{k_5}BC = -\gamma BC, \text{ где } \gamma = \frac{2k_1k_2}{k_5}$$

$$\int_{B_0}^{B}\frac{dB}{-\gamma B\left(B_0 + C_0 + \frac{D_0\beta}{\alpha} - B - \frac{D_0B_0^{\alpha}\beta}{\alpha B^{\alpha}}\right)} = \int_{t_0}^{t}dt.$$

Для решения этого интеграла методом численного интегрирования необходимо было оценить значения констант, входящих в постоянные величины подынтегрального выражения: k_1, k_2, a_3, k_4, k_5, k_6. Мы приняли значение константы бимолекулярной реакции взаимодействия радикала с молекулой порядка $k_1 = 10^{-18}\,\frac{см^3}{молекул \cdot сек}$; имея в виду, что значение энергии взаимодействия радикала с молекулой меньше 10 *ккал/м* [7]. Константа k_2 — мономолекулярного распада—оценивалась по времени протекания первой стадии (15 сек.):

$$k_2 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{0,69}{7,5} = 0,9 \cdot 10^{-1}\ сек^{-1}.$$

Беря из экспериментальных данных концентрацию $[A] = 1,8\cdot 10^{18}\,\frac{молекул}{см^3}$ и принимая константу $k_3 = 0,5\cdot 10^{-18}\,\frac{см^3}{молекул\cdot сек}$, мы нашли, что $a_3 = k_3'[A] = 0,91\ сек^{-1}$. Величина константы бимолекулярной реакции взаимодействия конечного продукта с промежуточным оценивалась по времени протекания второй стадии (400 сек.) по формуле: $k_4 = \frac{1}{t_{1/2}\cdot c}$. Задаваясь величиной $c = 0,5\cdot 10^{17}$ *молекул/см*^{3}, нашли, что $k_4 = 10^{-19}$ *см*^{3}*/молекул·сек.*

Величины k_5 и k_6 — константы линейного обрыва—принимаем равными $k_5 = k_6 = 1\ сек^{-1}$. Тогда

$$\alpha = \frac{a_3k_4k_5}{k_6k_1k_2} = 1 \quad \beta = \frac{k_4k_5}{2k_1k_2} = 0,55 \quad \gamma = \frac{2k_1k_2}{k_5} = 18\cdot 10^{-20}\,\frac{см^3}{молекул\cdot сек}$$

Используя эти данные для решения интеграла, мы получили кинетические кривые для B, C, D (фиг. 6). Из фиг. 6 видно, что кинетическая кривая продукта первой стадии проходит через максимум по мере того, как расходуется продукт B. Продукт D второй стадии образуется с момента образования C и достигает своего предельного количества, когда все вещество C израсходуется. Видно, что явление «остановки» реакции, которое неоднократно наблюдается в реакциях окисления, происходит из-за израсходования всего промежуточного продукта. Величина тепловыделения пропорциональна скорости реакции. Для нашего случая:

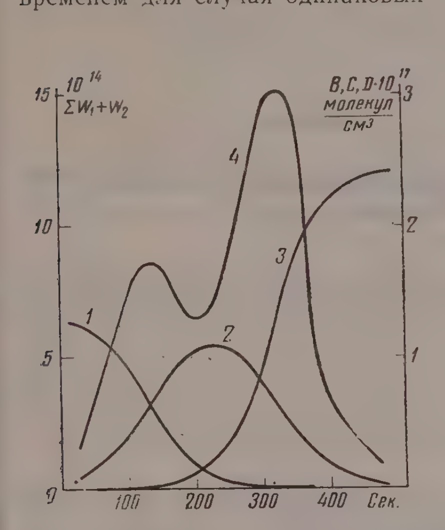
$$\Delta T_m = k(Q_1W_1 + Q_2W_2),$$

где Q_1 и Q_2 — тепловые эффекты первой и второй стадий;

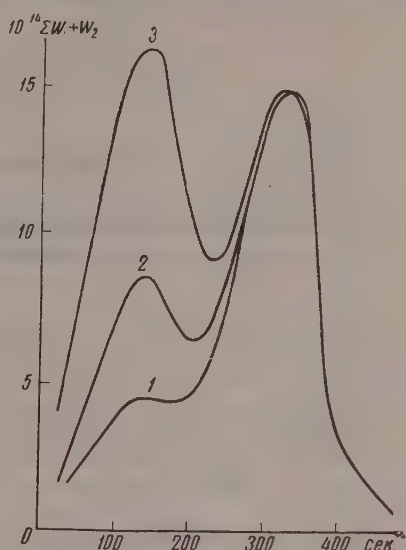
$$W_1 = -\frac{dB}{dt}; \qquad W_2 = \frac{dD}{dt}; \qquad k = \frac{R^2}{4\lambda},$$

где R — радиус реакционного сосуда; а λ — среднее значение теплопро-

водности реагирующих газов (*кал/см · сек · град*). На фиг. 6 представлены кинетические кривые образования продуктов C и D, расходования B и кривая изменения W_1+W_2 со временем для случая одинаковых



Фиг. 6. Расчетные кривые образования и расходования продуктов *B* (*1*), *C* (*2*), *D* (*3*) и тепловыделения (*4*)



Фиг. 7. Кривые скорости тепловыделения для низкого соотношения тепловых эффектов 1-й и 2-й стадий: *1* — $0{,}5W_1+W_2$; *2* — W_1+W_2; *3* — $2W_1+W_2$

$Q_1=Q_2$. Видно, что два максимума тепловыделения аналогичны тем, которые получались в эксперименте. В зависимости от соотношения Q_1 и Q_2 величины максимумов изменяются в широких пределах (фиг. 7).

Авторы выражают благодарность Д. Г. Кнорре за обсуждение работы.

ВЫВОДЫ

1. Методом измерения разогрева смеси в ходе реакции изучена реакция окисления пропана кислородом в присутствии добавок хлора при разных температурах (327, 340 и 358, 372°).

2. При введении в систему $C_3H_8+O_2$ добавок хлора четко обнаруживаются два максимума тепловыделения, отражающие наличие в механизме реакции двух разделяющихся во времени макроскопических стадий.

3. Расчетным путем показана возможность получения двух максимумов тепловыделения при протекании двух вырожденно-разветвленных стадий, в которых продукт первой стадии обусловливает вырожденные разветвления цепи во второй стадии.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
28.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. З. К. Майзус, А. М. Маркевич и Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР **89**, 1049 (1953).
2. А. А. Бабаева, З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, № 6.
3. Н. М. Эмануэль и М. Ф. Седова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 658.
4. Н. М. Эмануэль, Уч. зап. МГУ, № 174, 101 (1955).
5. В. И. Уризко и М. В. Поляков, Укр. хим. ж. **22**, 705, 713 (1956).
6. Н. С. Ениколопов и Г. П. Конарева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 419.
7. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1954.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

С. М. КОГАРКО и А. А. БОРИСОВ

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ЗАДЕРЖЕК ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

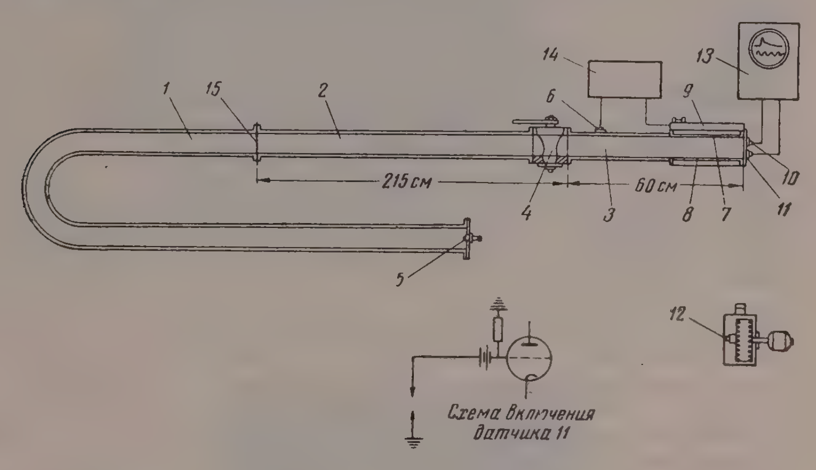
Ударные волны с их почти мгновенным изменением температуры и давления могут служить в качестве удобного инициатора быстро протекающих высокотемпературных реакций в газовой фазе; этим объясняется широкое использование их для изучения кинетики этих реакций. Высокие температуры газа в ударных волнах позволяют, например, проводить воспламенение смесей топливо — окислитель и изучать его кинетику в условиях, близких по температуре к условиям, существующим в пламенах.

Важной характеристикой скорости протекания химической реакции является задержка воспламенения, в то же время она является легко определяемой экспериментально как время от начала нагрева смеси в ударной волне до момента воспламенения. Для смесей $H_2 — O_2$, C_3H_8 — воздух задержки воспламенения при различных температурах были измерены ранее [1, 2]. Мы поставили перед собой задачу определить задержки воспламенения ряда смесей углеводород — воздух при различных температурах и сравнить их между собой. В настоящей работе описана методика, применявшаяся нами для изучения температурной зависимости задержек воспламенения, и предварительные результаты опытов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как поджигание ударными волнами, отраженными от жесткой стенки, более стабильно, чем поджигание в падающей волне, и к тому же происходит в остановленном газе, что очень удобно для исследования при помощи датчиков, все опыты нами были проведены с отраженными волнами. Установка представляла собой трубу длиной 6 *м* с внутренним диаметром 50 *мм* и состояла из трех частей (фиг. 1): часть *1* заполнялась обычно смесью $CH_4 + 2O_2$ (или другой детонирирующей смесью) при начальном давлении от 1 до 4 *ата*, часть *2* заполнялась нереагирующей смесью газов, имеющей одинаковый акустический импеданц со смесью топливо — окислитель, которая находилась в рабочей камере *3* (для смесей с малым количеством топлива в воздухе — воздухом). Равенство акустических импеданцев требовалось для того, чтобы не было отражения волн от границы раздела между буферным газом и исследуемой смесью. Секции *2* и *1* были разделены мембраной *15*, а секции *2* и *3* — краном *4*, имеющим проходное отверстие одинакового диаметра с трубой; кран открывался непосредственно перед опытом после напуска газа в отрезки *2* и *3*. Газ в камеры *2* и *3* напускался до одинакового давления. Смеси составлялись либо в резиновых мешках с дозировкой компонентов по газовому счетчику ГСБ-400 и с перемешиванием вручную, либо в металлическом баллоне с дозировкой компонентов по давлению и с перемешиванием диффузией в течение двух дней. Рабочая камера у торцевой части имела с двух сторон окна из органиче-

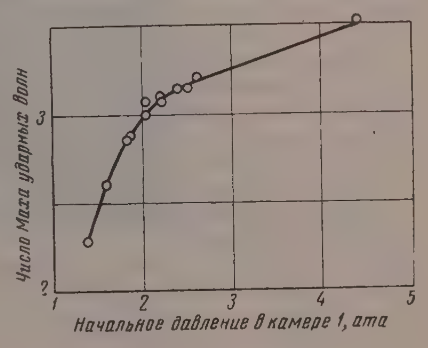
ского стекла. С наружной стороны трубы, напротив одного из окон, укреплялась импульсная разрядная лампа ИФП-200, напротив другого окна стоял фоторегистр, наводимый на поверхность дальнего от него стекла, обращенную внутрь трубы. На торцевом фланце стояли пьезокварцевый датчик давления и ионизационный двухэлектродный датчик, схема включения которого представлена на фиг. 1.

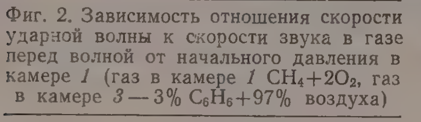


Фиг. 1. Схема установки:

1 — камера с инициатором; *2* — буферная камера; *3* — рабочая камера; *4* — кран; *5* — поджигающая свеча; *6, 10* — датчики давления; *7, 8* — окно; *9* — лампа ИФП-200; *11* — ионизационный датчик; *12* — фоторегистр; *13* — осциллограф; *14* — схема задержки времени; *15* — мембрана

Смесь в камере *1* поджигалась свечой, детонационная волна рвала мембрану, распадалась и по инертному газу шла уже ударная волна, которая входила в рабочую камеру и при отражении поджигала смесь. Интенсивность падающей волны регулировалась начальным давлением в камере *1*. График зависимости числа Маха ударной волны от давления в камере *1* показан на фиг. 2. В момент прохождения волны около пьезокварцевого датчика *6* последний давал импульс, который поступал на усилительную схему и через цепь задержки времени запускал разрядную лампу *9*, так что она светилась в момент прохождения ударной волной окон *7* и *8*. Поверхность стекла, на которую был наведен фоторегистр,




Фиг. 2. Зависимость отношения скорости ударной волны к скорости звука в газе перед волной от начального давления в камере *1* (газ в камере *1* CH_4+2O_2, газ в камере *3* — 3% C_6H_6+97% воздуха)

покрывалась перед опытом тонким слоем водного раствора желатина. Под действием давления в ударной волне желатин мутнел, и на фоторегистре фиксировалось теневое изображение следа, оставляемого ударной волной на желатине. Светящийся процесс в трубе фотографировался на ту же пленку, причем интенсивность свечения лампы подсветки подбиралась так, чтобы не было искажения изобра-

жения процесса. Одновременно на осциллографе ОК-17М, запускаемом от датчика *10*, записывался ионизационный ток с датчика *11*.

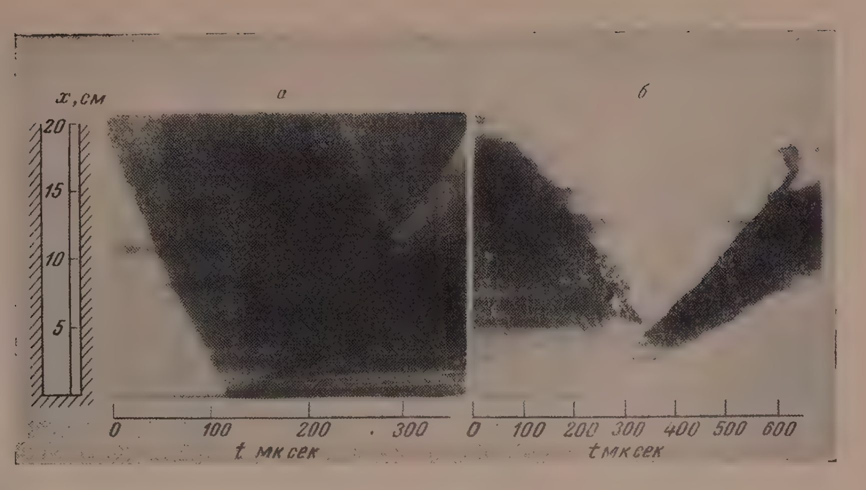
Чтобы быть уверенным в том, что вершина ударной волны в достаточной степени плоская, так что за время от момента прихода волны на торец и до момента воспламенения температура и давление газа практически не меняются, мы провели опыты с ударными волнами в в воздухе. Если бы ударная волна имела треугольную форму, то скорость падающей волны должна была бы падать с расстоянием к торцу, а скорость отраженной волны в лабораторной системе координат должна бы увеличиваться с расстоянием от торца. Анализ фотографий показал, что ни скорость отраженной волны, ни скорость падающей волны практически не изменяются с расстоянием (за время $\leqslant 10^{-3}$ сек.). Скорость газа за волной, определенная по наклону светлой полосы на фотографиях (фиг. 3, *а*), представляющей след движения продуктов детонации из камеры *1*, несколько больше скорости газа за волной, вычисленной по измеренной скорости падающей ударной волны. Среднее отношение плотности газа в отраженной волне к плотности начальной, измеренное как отношение расстояний от мембраны до торца к расстоянию от места встречи продуктов детонации из камеры *1* с отраженной волной до торца, несколько превышает вычисленное по скорости падающей волны. Это можно объяснить интенсивным перемешиванием продуктов детонации и буферного газа на границе раздела. Вероятно, при временах от момента отражения, близких к 10^{-3} сек., охлаждение газа волной разрежения уже начинает сказываться, так как поджигание с задержками воспламенения такой величины очень нестабильно.

Для получения следа ударной волны мы пробовали заменять желатин другими материалами (различные сорта масел, клей БФ-6, сажа); все они дали положительные результаты, однако наилучшая четкость фотографий получена в случае с желатином, затем следует сажа (фиг. 3, *б*). Нанесение сажи удобно и тем, что на фотографии видно движение сажи, скорость которой близка к скорости газа за ударной волной. Таким образом, на установке, рассчитанной на сравнительно малые статические давления, в газе при атмосферном начальном давлении нами были получены ударные волны с числом Маха $\leqslant 4$ и с вершиной, которую можно считать плоской (движение за волной однородно и стационарно), по крайней мере в течение времени $\leqslant 10^{-3}$ сек. Число Маха ударной волны можно менять в широких пределах изменением давления в камере *1*. Методика получения картины движения ударных волн очень проста. Аппаратура не требует почти никакой настройки и занимает мало места. Недостатком раствора желатина является то, что он довольно быстро высыхает; высохший же желатин не фиксирует ударную волну. Сажа свободна от этого недостатка, но дает менее четкий след ударной волны. Следует отметить, что четкое изображение следа ударной волны на фотографиях получается для волн, давление во фронте которых больше трех атмосфер.

Расчет температуры газа. Температура газа в отраженной ударной волне рассчитывалась по скорости падающей волны с учетом зависимости теплоемкости газа от температуры. По таблицам энтальпий при различных температурах [3] находилось отношение ρ_0/ρ в падающей волне по формуле

$$\rho_0/\rho = -\beta + \frac{\theta - 1}{2} + \sqrt{\left(\frac{\theta - 1}{2} - \beta\right)^2 + \theta}.$$

Затем определялась зависимость величины $\alpha = \dfrac{\mu D^2}{RT_0} = \dfrac{2\beta}{1 - \left(\dfrac{\rho_0}{\rho}\right)^2}$ от ρ_0/ρ.



Фиг. 3. Развертка во времени движения ударной волны. На поверхность стекла был нанесен: *а* — желатин; *б* — сажа



Фиг. 4. Развертка во времени движения ударной волны и процесса поджигания. Внизу фотография импульса ионизационного тока. Метки времени 100 kHz.

Для нахождения температуры в отраженной волне взятые из таблиц величины β и θ подставлялись в формулу

$$\alpha = \frac{\beta_1}{1 - \frac{\rho_0}{\rho}} - \frac{\theta_1}{1 - \frac{\rho_0}{\rho}\frac{\theta_1 - 1}{\beta_1}}.$$

Поскольку зависимость α от ρ_0/ρ известна, из последней формулы находится α, или скорость падающей ударной волны, нагревающей при отражении газ до температуры θ_1. В формулах приняты следующие обозначения: T_0 и ρ_0 — начальные температуры и плотность смеси; μ — средний молекулярный вес; D — скорость падающей волны; T и ρ — температура и плотность за падающей волной; T_1 — температура за отраженной волной; $H(T)$ — теплосодержание 1 *г* смеси; $\theta = \frac{T}{T_0}$; $\theta_1 = \frac{T_1}{T_0}$; $\beta = \frac{\mu[H(T) - H(T_0)]}{RT_0}$; $\beta_1 = \frac{\mu[H(T_1) - H(T_0)]}{RT_0}$; для смеси газов $\beta = \Sigma\alpha_i\beta_i$, где α_i — объемная доля компонента смеси; β_i — безразмерная энтальпия i-ого газа.

Задержка воспламенения сильно зависит от степени адиабатичности реакций, идущих перед воспламенением. Нами были сделаны оценки теплопотерь из нагретого газа в стенки и в сторону уходящей от торца ударной волны. За время $t \leqslant 10^{-3}$ сек. эти теплопотери очень малы, так что ими можно пренебречь.

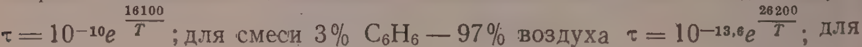
Результаты опытов. На фиг. 4 представлена развертка во времени процесса поджигания смеси 2% C_7H_{16}+98% воздуха. Для других смесей снимки аналогичны. Падающая волна движется сверху вниз, время растет справа налево. Внизу фотография импульса ионизационного тока на осциллографе; метки времени имеют частоту 100 kHz. Как видно, воспламенение начинается от торцевого фланца и распространяется далее детонационной волной, число Маха которой колеблется в пределах 2,5—3,5. При больших временах задержек (10^{-4}—10^{-3} сек.) воспламенение начиналось не обязательно у торца, причем место его изменялось от опыта к опыту. Реакция в этом случае начиналась в точке, расположенной внутри трубы, распространялась в виде пламени со скоростью $\sim$100 *м/сек*, которое ускорялось и затем переходило в детонационное воспламенение.

Скорость отраженной ударной волны почти не изменялась за время задержки воспламенения, измеренная же её величина была всегда больше рассчитанной по скорости падающей волны на 50—70 *м/сек*.

Из фиг. 4 видно, что ионизационный ток между электродами, расположенными на торце, резко возрастает в момент воспламенения и затем начинает спадать. Максимальная величина тока соответствует рассчитанной по уравнению Саха [4] при температуре взрыва, без учета примесей с малым потенциалом ионизации. Сравнение фотографий импульсов ионизационного тока с фотографиями процесса воспламенения, полученными на фоторегистре, показало, что момент появления интенсивного свечения совпадает с моментом появления ионизационного тока.

Скорость реакции в момент взрыва очень велика, так как скорость нарастания ионизационного тока соответствует скорости роста температуры $\sim 10^9$ °K/сек. Спад ионизационного тока после максимума объясняется охлаждением продуктов реакции в результате их расширения. Время, в течение которого температура газа растет, в случае поджигания отраженной ударной волной определяется периодом задержки воспламенения. Полученные задержки воспламенения (τ) и рассчитанные

температуры в отраженной ударной волне (T) были отложены в координатах $\lg\tau - 1/T$. На фиг. 5 представлены результаты опытов со смесью 10% CH_4 — 90% воздуха при начальном давлении в трубе 1 *атм*. Точки лежат около прямой, соответствующей предэкспоненту 10^{-14} и энергии активации 60,5 *ккал/М*. Для смеси 2% C_7H_{16} — 98% воздуха



$\tau = 10^{-10}e^{\frac{16100}{T}}$; для смеси 3% C_6H_6 — 97% воздуха $\tau = 10^{-13,6}e^{\frac{26200}{T}}$; для

Фиг. 5 Фиг. 6

Фиг. 5. Зависимость логарифма задержек воспламенения от обратной температуры в отраженной волне (начальное давление в трубе 1 *атм*)

Фиг. 6. Зависимость логарифма задержек воспламенения от обратной температуры: *1—4* — прямые, полученные нами при атмосферном начальном давлении в камере *3*; *5* — взята из работы [1] и получена при начальном давлении 300—100 *мм* рт. ст.: *1* — смесь 10% CH_4 + 90% воздуха; *2* — смесь 3% C_6H_6 + 97% воздуха; *3* — смесь 2% C_7H_{16} + 98% воздуха; *4* — смесь 3,5% C_4H_{10} + 96,5% воздуха; *5* — смесь 3,9% C_3H_8 + 96,1% воздуха

смеси 3,5% C_4H_{10} — 96,5% воздуха $\tau = 10^{-11,9}\, e^{\frac{20200}{T}}$ (все зависимости для 1 *атм* начального давления в трубе).

Сравнение опытов, проведенных со смесью 10% CH_4 — 90% воздуха при начальном давлении в трубе *1* и 0,16 *атм*, показало, что зависимость от давления задержек воспламенения довольно существенна: уменьшение давления, при котором начинается реакция, в 6,3 раза увеличивает задержки воспламенения в 60 раз. Так как все опыты проводились при постоянном начальном давлении в трубе, то с ростом температуры росло и давление, при котором началась реакция. При начальном давлении в трубе 1 *атм* давление в отраженной волне возрастало от ~50 *атм* при 1100° К до ~90 *атм* при 1500° К. Таким образом, энергии активации, определенные нами по наклону прямых $\lg\tau - 1/T$, несколько завышены, а предэкспоненты занижены. Для смеси 2% *n*-C_7H_{16} — 98% воздуха была получена зависимость задержек

воспламенения от температуры при постоянном давлении. Начальное давление смеси в трубе в этом случае подбиралось так, чтобы при отражении волн различной интенсивности от стенки давление отражения было постоянным и равным 55 *атм*. Для задержек воспламенения получено уравнение $\tau = 19^{-9}\, e^{\frac{13900}{T}}$ вместо приведенного выше уравнения $\tau = 10^{-10}\, e^{\frac{16100}{T}}$ полученного при постоянном начальном давлении в трубе. Учет зависимости задержек воспламенения от давления для других смесей не проводился.

На фиг. 6 сравниваются в координатах $\lg\tau - 1/T$ прямые, проведенные по экспериментальным точкам, для различных смесей. Стехиометрические смеси парафиновых углеводородов от CH_4 до C_7H_{16} имеют при температурах $\geqslant 1500°$ K почти одинаковые задержки воспламенения ($\leqslant 10^{-5}$ сек.). При температурах $\geqslant 1200°$ K смеси пропана, бутана и гептана имеют бо́льшие времена задержек при одинаковых температурах, чем смесь бензола с воздухом.

ВЫВОДЫ

1. Получены температурные зависимости задержек воспламенения ударными волнами для смесей ряда углеводородов с воздухом.
2. Степень ионизации газа при взрыве равновесна, т. е. соответствует вычисленной по уравнению Саха.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
18.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Steinberg, W. E. Kaskan, 5th Sympos. (Internat.) on Combustion, Reinhold Publ. Corp., N. Y., 1955, стр. 664—671.
2. С. Г. Зайцев и Р. И. Солоухин, Докл. АН СССР 122, 1039 (1958).
3. М. П. Вукалович и др., Термодинамические свойства газов, Машгиз, М., 1953. 1953.
4. В. Л. Грановский, Электрический ток в газе, т. I, Гостехтеоретиздат, М., 1952.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Л. А. ЛОВАЧЕВ

ТЕОРИЯ ЦЕПОЧЕЧНО-ТЕПЛОВОГО РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

СООБЩЕНИЕ 3. ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕРЕНОСА НА СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

В одной из первых статей [1] рассматривалось влияние теплопроводности и коэффициентов диффузии на скорость распространения пламени по теоретическому соотношению, полученному для системы с упрощенной схемой цепной реакции и активным центром одного вида [2]. При этом определялись не абсолютные значения скоростей распространения пламени, а их отношения для смесей с различными коэффициентами диффузии активных центров и различными значениями теплопроводности. Численные расчеты, выполненные для трех стехиометрических метано-кислородных смесей, разбавленных азотом (метано-воздушная смесь) или аргоном вместо азота («аргоновый» воздух) или гелием вместо азота («гелиевый» воздух), показали, что отношение скоростей распространения пламени для этих трех смесей, вычисленное на основании теоретических соотношений [1, 2], находится в согласии с отношением, полученным на опыте. Эти расчеты проводились по изменению коэффициентов диффузии какого-либо одного из возможных активных центров, который предполагался ведущим или определяющим активным центром, и поэтому не могли привести к результатам, близко совпадающим с опытными, так как не учитывалось одновременное изменение коэффициентов диффузии гидроксила и атомов водорода.

В предыдущей статье [3] были выведены соотношения для определения скорости распространения пламени в системе с неразветвленной цепной реакцией, включающей два активных центра с различными коэффициентами их диффузии. Это дает возможность уточнить рассчитанное ранее [1] теоретическое отношение скоростей распространения пламени для трех метано-кислородных смесей, разбавленных соответственно азотом, аргоном или гелием.

Расчетные соотношения. В [3] для определения скорости распространения пламени в системе с неразветвленной цепной реакцией, включающей два активных центра, было получено соотношение

$$u_0 = \varphi\xi\psi\varphi_D \frac{1}{2\rho_0} \sqrt{(n_{1\text{г}}D_{1m}+n_{2\text{г}}D_{2m})K_m}\,, \qquad (1)$$

где

$$\varphi = 2\sqrt{\frac{2q}{\varkappa}\left(1-\frac{2q}{\varkappa}\right)}, \qquad (2)$$

$$\varphi_D = \sqrt{\frac{(n_{1\text{г}}D_{1m}-n_{2\text{г}}D_{2m})(G_{1m}-G_{2m})}{(n_{1\text{г}}+n_{2\text{г}})(G_{1m}D_{2m}+G_{2m}D_{1m})}}\,, \qquad (3)$$

$$K_m = \frac{2}{cT_\text{г}}\,\frac{(S_{1m}G_{2m}+S_{2m}G_{1m})}{(G_{1m}+G_{2m})}\,, \qquad (4)$$

а остальные величины определяются соотношениями:

$$\frac{2q}{\varkappa} = \frac{2q_1q_2(n_{1г} + n_{2г})}{n_{1г}\varkappa_1q_1 + n_{2г}\varkappa_2q_2}, \quad D_1 = \rho D_{P_1}, \ D_2 = \rho D_{P_2},$$

$$\varkappa_1 = \frac{cD_{10}}{\lambda_0}, \quad \varkappa_2 = \frac{cD_{20}}{\lambda_0}, \ D_{10} = D_{1m}q_1, \ D_{20} = D_{2m}q_2,$$

$$q_1 = \frac{\mu_0}{\mu_m}\left(\frac{T'_0}{T'_m}\right)^{a_1-1} \text{при } D_{P_1} \sim (T')^{a_1}, \quad q_2 = \frac{\mu_0}{\mu_m}\left(\frac{T'_0}{T'_m}\right)^{a_2-1}$$

$$\text{при } D_{P_2} \sim (T')^{a_2}, \quad T = T' - T'_0, \ T_m = 0{,}5T_г, \ G_1 = F_1 + F_4,$$

$$G_2 = F_2 + F_3, \ S_1 = h_1F_1 + h_4F_4 \ \text{ и } \ S_2 = h_2F_2 + h_3F_3.$$

Индекс „0“ относится к начальному состоянию свежей смеси ($T = T'_0$), индекс „г“ — к состоянию при температуре горения ($T' = T'_г$), а индекс m — к состоянию, отвечающему максимальному значению градиента температуры (при $T' = T'_m$). В приведенных соотношениях n_1 и n_2 — концентрации активных центров (*М/г* смеси); D_{P_1} и D_{P_2} — коэффициенты диффузии активных центров (*см²/сек*); λ — теплопроводность (*кал/см.·сек.·град.*); c — теплоемкость при постоянном давлении (*кал/г·град*); T — температура в °*K*; ρ — плотность (*г/см³*); h_i — тепловой эффект реакции продолжения цепи (*кал/М*); F_i — произведение константы скорости продолжения цепи K_i (*г²/см³·М·сек*) на концентрацию соответствующего исходного вещества (*М/г* смеси), которая представлена как функция температуры [2, 3]; ξ и ψ — коэффициенты, учитывающие влияние соответственно скорости зарождения и скорости квадратичного обрыва цепей, которые определяются по соотношениям, приведенным в [3].

Ранее [1, 2, 3] было показано, что учет скоростей зарождения и скоростей квадратичного обрыва цепей не оказывает существенного влияния на теоретическое значение скорости распространения пламени в системах с неразветвленными цепными реакциями или в системах с разветвленными реакциями, когда скорость разветвляющего процесса относительно мала по сравнению со скоростью процесса продолжения цепи. Исключением из этого правила могут быть случаи, когда в горячую смесь добавляются специальные вещества (например озон), которые легко разлагаются с образованием активных центров. Рассматривая горение углеводородов без каких-либо специальных добавок, можно с высокой степенью точности считать в дальнейшем, что $\xi = 1$ и $\psi = 1$.

Не зная схемы цепной реакции окисления метана, невозможно вычислить абсолютные теоретические значения скоростей распространения пламени по соотношению (1), а следовательно, и точное теоретическое отношение скоростей распространения пламени для указанных трех случаев. Однако можно при некоторых упрощающих обстоятельствах приближенно рассчитать теоретическое отношение скоростей распространения пламени. Не зная абсолютных значений величин G_{1m} и G_{2m}, нельзя вычислить точные значения коэффициентов φ_D (3), а приходится принимать, что отношение коэффициентов φ_D для двух смесей, содержащих в качестве инертных разбавителей различные газы, равно единице. Такое предположение было бы полностью справедливым при константах скоростей реакций продолжения цепи, не зависящих от свойств инертного разбавителя, если бы при замене инертного разбавителя в горючей смеси коэффициенты диффузии активных центров изменялись бы в одинаковом отношении. На самом деле, как это видно из данных, приведенных в статье Клингмана, Броко и Пиза [4], замена,

например аргона гелием, приводит к возрастанию коэффициента диффузии гидроксила в 2 раза, в то время как коэффициент диффузии атомов водорода возрастает при этом лишь в 1,5 раза (табл. 1).

Таблица 1

Исходные данные для трех стехиометрических горючих смесей
(при 9,46% метана), взятые по [4]

Инертный разбавитель		Азот	Аргон	Гелий
Температура горения в °К		2214	2514	2514
Парциальные давления в *атм*$\cdot 10^4$	H OH O	3,57 27,8 2,11	26,1 100,4 19,5	26,1 100,4 19,5
Коэффициенты диффузии при $T'_0=298$°К в *см²/сек*	H OH O	0,969 0,246 0,273	0,987 0,240 0,268	1,49 0,476 0,531
Теплопроводность смеси при 0°C $\lambda\cdot 10^5$ в *кал/см·сек·град*		5,99	4,71	19,5

Не зная абсолютных значений G_{1m} и G_{2m} приходится представлять величину K_m как эффективную константу скорости продолжения цепи [2, 3], для которой неизвестно абсолютное значение, а известна лишь температурная зависимость, определенная по зависимости скорости распространения пламени от давления в метано-кислородных смесях [5]. Эта температурная зависимость K_m приводится и в [1].

Полагая, что температурная зависимость коэффициентов диффузии активных центров одинакова ($a_1=a_2=a$) и принимая во внимание, что

$K_m=K'_m\rho^2_m$ [3], где $\rho_m=\rho_0\dfrac{\mu_m}{\mu_0}\dfrac{T'_0}{T'_m}$ и μ — молекулярный вес смеси, и что парциальное давление соответствующего активного центра $P_{i\text{г}}$ при температуре горения связано с концентрацией $n_{i\text{г}}$ (*М/г* смеси) соотношением $P_{i\text{г}}=n_{i\text{г}}\rho_m 82{,}06\,T'_m$, получим по (1) соотношение для определения отношения скоростей распространения пламени

$$\frac{(u_0)_\text{л}}{(u_0)_\text{н}}=\frac{\varphi_\text{л}(\varphi_D)_\text{л}}{\varphi_\text{н}(\varphi_D)_\text{н}}\sqrt{\frac{(P_{1\text{г}}D_{P10}+P_{2\text{г}}D_{P20})_\text{л}}{(P_{1\text{г}}D_{P10}+P_{2\text{г}}D_{P20})_\text{н}}}\sqrt{\frac{(K'_m)_\text{л}}{(K'_m)_\text{н}}}A_T, \quad (5)$$

где

$$A_T=\left(\frac{\mu_{m\text{л}}\mu_{0\text{н}}}{\mu_{0\text{л}}\mu_{m\text{н}}}\right)\left(\frac{T'_{0\text{л}}}{T'_{0\text{н}}}\right)^{\frac{2-a}{2}}\left(\frac{T'_{m\text{н}}}{T'_{m\text{л}}}\right)^{\frac{3-a}{2}},$$

а индексами «н» и «л» — обозначены величины соответственно в первом и во втором (новом) состоянии.

Численные расчеты. По соотношению (5) были выполнены численные расчеты для отношений скоростей распространения пламени в трех стехиометрических метано-кислородных смесях (9,46% метана), разбавленных азотом (стехиометрическая метано-воздушная смесь) или аргоном вместо азота (стехиометрическая смесь метана с «аргоновым» воздухом) или гелием вместо азота (стехиометрическая смесь метана с «гелиевым» воздухом).

В табл. 1 приводятся исходные данные, необходимые для расчетов по соотношению (5) и взятые из работы Клингмана, Броко и Пиза [4].

Для всех смесей было принято, что $\mu_0=\mu_m$ и $a_1=a_2=a=1,9$. Температурная зависимость эффективной константы скорости продолжения цепи K_m' была принята по [1]. При этом считалось, что величина K_m' не меняется при замене инертного разбавителя, а зависит только от температуры. Опытное отношение скоростей распространения пламени для трех указанных смесей было взято по [4] (табл. 2). Значение скорости распространения пламени в метано-кислородной смеси с аргоном в табл. 2 принято за единицу. В табл. 2, кроме результатов расчета по соотношению (5), приводятся соответствующие данные, полученные по тепловой теории, а также результаты расчета по диффузионной теории Тэнфорда и Пиза из [4]. Для сравнения в табл. 2 помещены теоретические отношения скоростей распространения пламени, полученные для системы с упрощенной схемой цепной реакции и активным центром одного вида [1]. В этих расчетах предполагалось, что распространение пламени определяется только диффузией атомов водорода или только диффузией гидроксила.

Таблица 2

Опытные и теоретические отношения скоростей распространения пламени в метано-кислородных смесях (при 9,46% метана), разбавленных азотом (воздушная смесь), аргоном или гелием

Источник	$(u_0)_{N_2}$	$(u_0)_A$	$(u_0)_{He}$
Опытные данные [4]	0,43	1	1,42
По тепловой теории [4]		1	2,03
По теории Тэнфорда и Пиза [4]	0,36	1	1,32
С учетом только атомов водорода [1]	0,31	1	1,77
С учетом только гидроксила [1]	0,43	1	0,91
По соотношению [5] с учетом H и OH	0,40	1	1,41

Расчет по соотношению (5), приведенный в последней строке табл. 2, был выполнен с учетом концентраций атома водорода и гидроксила. Допущенное при этом пренебрежение концентрацией атомов кислорода основано на относительно малой концентрации кислорода по сравнению с концентрацией гидроксила при примерно равных коэффициентах их диффузии (табл. 1).

ВЫВОДЫ

1. Получено соотношение, определяющее зависимость скорости распространения пламени от коэффициентов диффузии активных центров и теплопроводности горючей смеси, которое применено для вычисления теоретического отношения скоростей распространения пламени в трех различных стехиометрических метано-кислородных смесях.

2. Теоретические отношения скоростей распространения пламени находятся в хорошем согласии с соответствующими отношениями, определенными на опыте.

Институт химической физики
АН СССР

Поступило
2.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 442.
2. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1740.
3. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 1191.
4. W. H. Clingman, R. S. Brokaw, R. N. Pease, Fourth Symposium on Combustion, Baltimore, 1953, 310—313.
5. Л. А. Ловачев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 204.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Н. А. БАХ и В. Д. БИТЮКОВ

ПОТЕНЦИАЛЫ Pt- и Au-ЭЛЕКТРОДОВ В РАСТВОРАХ HNO_3 и $NaNO_3$ ПРИ ДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Потенциал электрода, погруженного в разбавленный водный раствор, претерпевает при действии ионизирующего излучения определенные сдвиги в результате процессов, вызванных радиолизом воды. Если первичные продукты радиолиза воды (H, OH, H_2, H_2O_2) легко взаимодействует с растворенным веществом, окисляя или восстанавливая его, и при этом возникает равновесная система, потенциал электрода соответствует отношению активностей окисленной и восстановленной форм. Типичным примером является раствор солей закисного и окисного железа. Как было показано нами ранее, в процессе облучения растворов солей закисного железа в серной или хлорной кислоте, потенциал Pt-электрода проходит через все значения равновесного потенциала, соответствующего отношениям $\frac{(Fe^{3+})}{(Fe^{2+})}$, устанавливающимся в результате радиационного окисления ионов Fe^{2+} [1].

В тех случаях, когда раствор не содержит веществ, вступающих в окислительные или восстановительные реакции, первичные продукты радиолиза могут, как было показано Веселовским с сотрудниками [2, 3], непосредственно взаимодействовать с электродами, вызывая установление определенного потенциала, зависящего от природы электрода. Так, при облучении насыщенных азотом растворов H_2SO_4 и NaOH на Pt-электроде устанавливается стационарный потенциал, близкий к водородному, а на Au-электроде потенциал, резко сдвинутый в сторону кислородного. Эти эффекты объясняются авторами селективным взаимодействием Pt-электрода с восстановительными, а Au-электрода с окислительными компонентами радиолиза воды.

В системах с промежуточными свойствами, как, например, в растворах азотной кислоты и азотнокислых солей, картина оказывается более сложной. Прежде чем приобрести стационарное значение, потенциал Pt-электрода претерпевает сдвиги в положительную и отрицательную стороны. Характер и величина этих сдвигов, так же как стационарное значение потенциала, зависят от концентрации раствора и его кислотности [4]. Несмотря на их сложный ход, изменения потенциала в облучаемых растворах вполне воспроизводимы. Настоящая работа была поставлена с целью выяснения процессов, определяющих эти эффекты. В работе проведено сравнение Pt- и Au-электродов и исследовано влияние состава нитратных растворов и мощности дозы на ход изменения потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

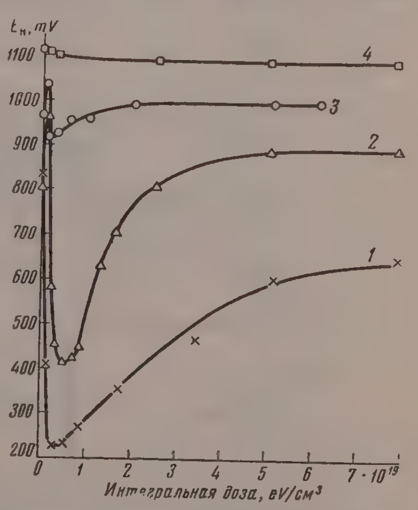
Источником излучения служила близкофокусная запаянная рентгеновская трубка БФВ-70, работавшая в режимах 50 kV и 20—200 mA. Облучение раствора и измерение потенциала проводились, как описано

ранее в ячейке с вращающимся электродом и тонким дном, через которое проникал направленный снизу вверх пучок лучей [1]. Объем облучаемой жидкости составлял 10 *см*³. Мощность дозы менялась в различных опытах от $2{,}6 \cdot 10^{15}$ до $3{,}1 \cdot 10^{16}$ eV/*см*³ · *сек*; она определялась по окислению $FeSO_4$ в 0,8 *N* H_2SO_4, принимая $G(Fe^{3+}) = 15{,}5$. Измерения потенциала проводились при комнатной температуре относительно каломельного электрода и затем пересчитывались относительно нормального водородного электрода.

Растворы готовились на воде, дважды перегнанной после длительной обработки $KMnO_4$. Нитрат натрия х. ч. был трижды перекристаллизован из бидистиллата. Азотная кислота разбавлялась непосредственно. Облучение проводилось при насыщении раствора азотом, освобожденным от кислорода [5]. Газ пропускался через раствор в течение 1—1,5 час. до начала облучения и во время всего опыта с постоянной скоростью ~10 *см*³/*мин*.

Платиновый электрод обрабатывался кипящей азотной кислотой, отмывался водой и затем выдерживался в растворе до установления потенциала, характерного для каждого раствора и лежащего в пределах от $E_H = 800$ mV до $E_H = 1100$ mV в 0,05 до 4*M* раствора HNO_3 и в пределах ~600—700 mV в 0,05 — 4 *M* раствора $NaNO_3$. В случае необходимости электрод «доводился» попеременной катодной и анодной поляризациями до стандартного исходного значения. Золотой электрод обрабатывался кипящей соляной кислотой и далее так же, как платиновый. Стандартные начальные значения потенциала мало отличались от приведенных выше для Pt-электрода.

Результаты опытов. Изменения потенциала при облучении растворов 0,05; 0,5; 1 и 4 *M* HNO_3 представлены на фиг. 1 для платинового электрода и на фиг. 2 — для золотого*. Эти данные получены при мощности дозы $3{,}1 \cdot 10^{16}$ eV/*см*³ · *сек*. Для Pt-электрода характерен в отличие от Au-электрода резкий сдвиг потенциала в отрицательную сторону в начале облучения. По мере повышения концентрации HNO_3 этот сдвиг уменьшается и полностью отсутствует в 4 *M* растворе, в котором ход потенциала обоих электродов одинаков. Потенциал Au-электрода мало зависит от концентрации HNO_3. В обоих случаях после поглощения некоторого количества энергии устанавливается потенциал, не меняющийся при дальнейшем облучении.

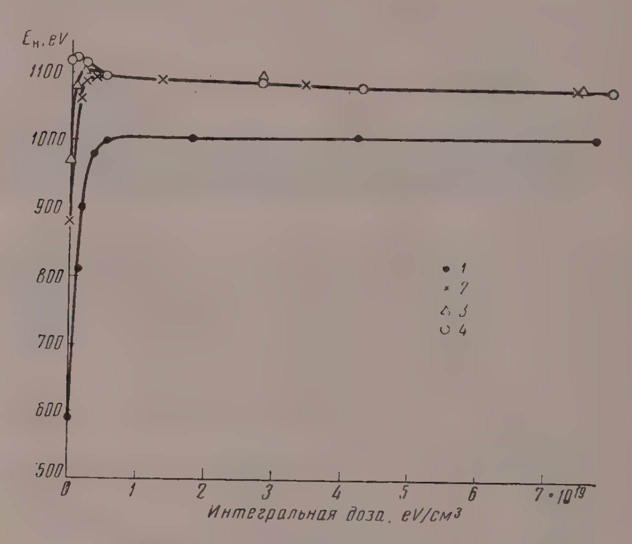


Фиг. 1. Потенциал Pt-электрода в облучаемых растворах HNO_3:
1—0,05 *M*; 2 — 0,5 *M*; 3 — 1 *M*; 4 — 4 *M* (мощность дозы м. д. = $3{,}1 \cdot 10^{16}$ eV/*см*³ · *сек*)

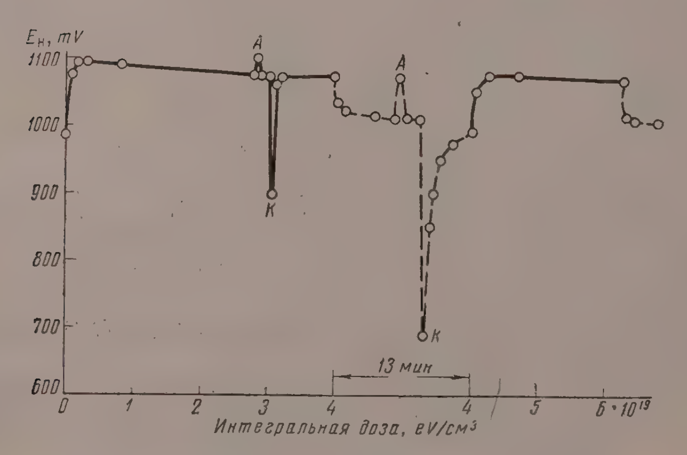
Потенциал обоих электродов вполне устойчив: после кратковременной анодной или катодной поляризации во время облучения он быстро возвращается к значению, предшествующему поляризации. После выключения облучения потенциал сдвигается и через несколько минут приобретает новое стационарное значение, которое также устойчиво и сохраняется после анодной или катодной поляризации. На фиг. 3 пред-

* Положительный знак соответствует окислительным потенциалам.

ставлен ход изменения потенциала Au-электрода в 1 M растворе HNO_3 во время облучения (сплошная кривая) и после его прекращения (пунктирная кривая); моменты кратковременной анодной и катодной поляризаций обозначены на кривой буквами А и К. Потенциал Au-электрода в растворах HNO_3 всегда сдвигается после прекращения облучения в отрицательную сторону.



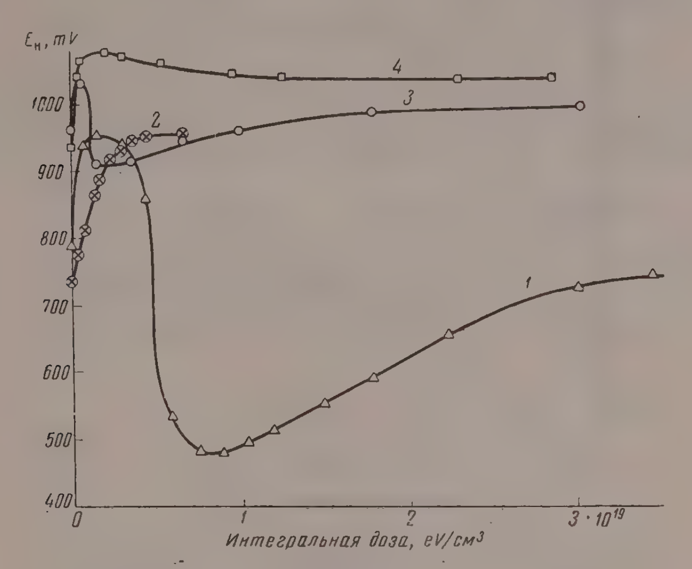
Фиг. 2. Потенциал Au-электрода в облучаемых растворах HNO_3:
1—0,05 M; 2—0,5 M; 3—1 M; 4—4 M; м.д. = $3{,}1 \cdot 10^{16}$ eV/$см^3 \cdot сек$



Фиг. 3. Потенциал Au-электрода в 1 M HNO_3:
——во время облучения; м.д. = $3{,}1 \cdot 10^{16}$ eV/$см^3 \cdot сек$; — — — — — —после выключения облучения

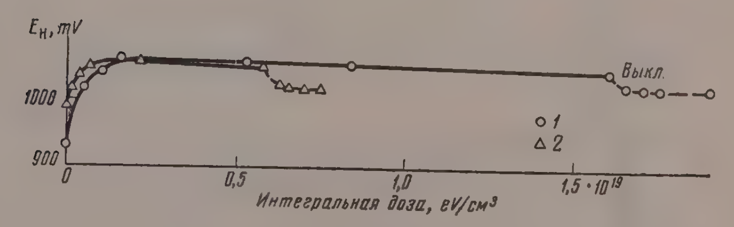
Ход потенциала Pt-электрода зависит для каждой концентрации от мощности дозы. Как показано на фиг. 4, снижение с $3{,}1 \cdot 10^{16}$ до $3{,}1 \cdot 10^{15}$ eV/$см^3 \cdot сек$ и с $2{,}6 \cdot 10^{16}$ до $2{,}6 \cdot 10^{15}$ eV/$см^3 \cdot сек$ приводит к исчезновению минимума на кривых, полученных в 1 M HNO_3 и 0,5 M HNO_3. При снижении мощности дозы до $3{,}1 \cdot 10^{15}$ eV/$см^3 \cdot сек$ потенциал Au-электрода в 1 M HNO_3 становится на ~50 mV менее положитель-

ным. Потенциалы обоих электродов в этом случае совпадают и во время облучения и после его прекращения, как видно из фиг. 5. В нейтральных растворах $NaNO_3$ наблюдаются аналогичные изменения потенциалов платинового и золотого электродов во время облучения. На фиг. 6 и 7 представлены кривые для обоих электродов в 0,05 и 4 *M* растворе $NaNO_3$



Фиг. 4. Потенциал Pt-электрода в 0,5 и 1 *M* HNO_3 при различной мощности дозы:

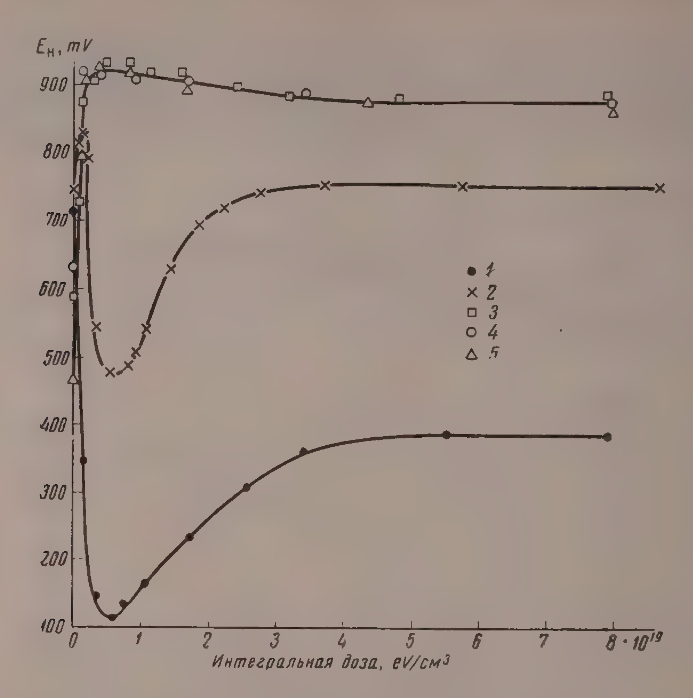
1 — 0,5 *M* HNO_3; м. д. = $2{,}6 \cdot 10^{16}$ eV/*см³ · сек*; *2* — 0,5 *M* HNO_3; м. д. = $2{,}6 \cdot 10^{15}$ eV/*см³ · сек*; *3* — 1 *M* HNO_3; м. д. = $3{,}1 \cdot 10^{16}$ eV/*см³ · сек*; *4* — 1 *M* HNO_3; м. д. = $3{,}1 \cdot 10^{15}$ eV/*см³ · сек*



Фиг. 5. Потенциалы Pt- и Au-электродов в 1 *M* HNO_3 при мощности дозы $3{,}1 \cdot 10^{15}$ eV/*см³ · сек*

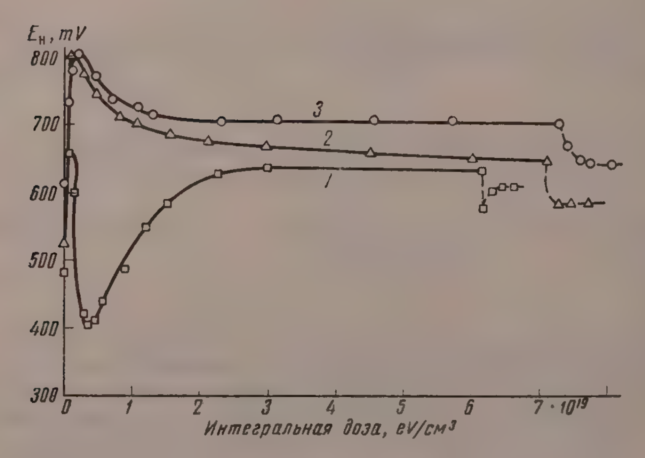
1 — Pt-электрод; *2* — Au-электрод

и для Pt-электрода в 1 *M* растворе $NaNO_3$. Как видно, и в этом случае устанавливаются стационарные значения потенциала, но все кривые лежат на 200—300 mV отрицательнее кривых в кислых растворах. Потенциал Au-электрода совершенно не зависит от концентрации раствора. Как и в кислых растворах, ход потенциала Pt-электрода зависит от мощности дозы; на фиг. 7 изображены кривые, полученные при мощности дозы $2{,}6 \cdot 10^{16}$, $1{,}6 \cdot 10^{16}$ и $0{,}65 \cdot 10^{16}$ eV/*см³ · сек*. Как видно, снижения мощности дозы в 1,6 раз достаточно для исчезновения минимума на кривой. После прекращения облучения потенциал через несколько минут приобретает новое стационарное значение, почти одинаковое во всех трех случаях (615, 595 и 605 mV).



Фиг. 6. Потенциалы Pt- и Au-электродов в облучаемых растворах $NaNO_3$:

1 — 0,05 *M* Pt; *2* — 1 *M* Pt; *3* — 4 *M* Pt; *4* — 0,05 *M* Au; *5* — 4 *M* Au; м.д. = 2,6—3,1 · 10^{16}



Фиг. 7. Потенциал Pt-электрода в 1 *M* $NaNO_3$ при различной мощности дозы:

1 — 2,6 · 10^{16} eV/*см*³ · *сек*; *2* — 1,6 · 10^{16} eV/*см*³ · *сек*; *3* — 0,65 · 10^{16} eV/*см*³ · *сек*; ——— во время облучения; — — — — — — после выключения

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Реакции, протекающие на платиновом и золотом электродах и определяющие их потенциалы в нитратных растворах, зависят от природы и концентрации продуктов, образующихся под действием излучения. Наблюдаемое изменение потенциала во время облучения связано с конкуренцией различных электродных реакций в результате изменения состава раствора. То обстоятельство, что потенциал электрода во время облучения отличен от значения, к которому он приходит после выключения, показывает, что в электродных реакциях участвуют короткоживущие промежуточные или газообразные продукты радиационных процессов, концентрация которых меняется после прекращения действия излучения.

Как известно, стабильными продуктами радиационных процессов в нитратных системах являются нитрат или азотистая кислота, перекись водорода, кислород и водород, образующиеся с выходами, зависящими от концентрации ионов NO_3^- и ионов H^+, а также от мощности дозы [6—8]. Основные реакции, приводящие к их образованию за счет первичного радиолиза воды, можно свести к следующим:

$$H + NO_3^- \rightarrow NO_2 + OH^- \quad (1)$$

с последующей димеризацией и гидролизом согласно

$$2NO_2 \rightarrow N_2O_4 \quad (1а)$$

и

$$N_2O_4 + H_2O \rightarrow NO_3^- + H^+ + HNO_2; \quad (1б)$$

$$2H \rightarrow H_2; \quad (2)$$

в местах большой плотности ионизации

$$2OH \rightarrow H_2O_2 \quad (3)$$

как в местах большой плотности ионизации, так и во всем объеме.

При повышении концентрации ионов NO_3^- возрастает расходование атомов H по реакции (1) и соответственно увеличивается количество свободных радикалов OH. Можно предположить, что с реакцией (3) вступает в конкуренцию реакция

$$NO_3^- + OH \rightarrow NO_3 + OH^-. \quad (4)$$

Последующая димеризация и гидролиз, согласно

$$2NO_3 \rightarrow N_2O_6, \quad (4а)$$

$$N_2O_6 + H_2O \rightarrow HNO_4 + HNO_3, \quad (4б)$$

$$HNO_4 + H_2O \rightarrow HNO_3 + H_2O_2, \quad (4в)$$

по аналогии с тем, что принимается в схеме образования надазотной кислоты [9], должна приводить к тому же конечному выходу H_2O_2, как и реакция (3). Кислород появляется в основном как вторичный продукт в результате каталитического или радиационного распада перекиси водорода [6]

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2. \quad (5)$$

В достаточно концентрированных растворах ионов NO_3^- реакция (1) способна конкурировать с реакцией (2) в местах большой плотности ионизации. Это приводит к снижению выхода молекулярного водорода,

как было показано нами для рентгеновского излучения (6) и Соуденом — для смешанного излучения ядерного реактора [10]. Данные, полученные в обоих работах, хорошо сходятся. В кислых растворах протекает нерадиационная реакция [11]

$$HNO_2 + H_2O_2 \longrightarrow HNO_3 + H_2O, \tag{6}$$

приводящая к снижению концентрации продуктов радиационного процесса. С этим связано то обстоятельство, что в облученном 1 *M* растворе HNO_3 не удается обнаружить перекиси водорода, а концентрация HNO_2 не превышает $3—4 \cdot 10^{-4}$ *M*, в то время как в 1 *M* растворе $NaNO_3$ концентрации H_2O_2 и NO_2^- могут достигать $\sim 10^{-2}$ *M*.

Концентрация HNO_2 в растворе зависит также от равновесных соотношений

$$2HNO_2 \rightleftarrows H_2O + N_2O_3 \text{ и } N_2O_3 \rightleftarrows NO + NO_2. \tag{7}$$

При непрерывном пропускании газа (N_2) через раствор часть образующейся HNO_2 исчезает вследствие выноса NO и NO_2. В нейтральных и щелочных растворах концентрация ионов NO_2^- имеет определенное значение при каждой дозе, но концентрация H_2O_2 может заметно колебаться вследствие трудно учитываемых реакций каталитического распада. Так же, как и HNO_2, необходимо поэтому определять H_2O_2 в каждом конкретном случае для заданной дозы.

Наряду с окислами азота ток газа выносит образующиеся в растворе молекулярные водород и кислород, парциальное давление которых над облучаемым раствором зависит от их радиационного выхода, от мощности дозы и от скорости тока азота. Как было показано Монком и Эллинхгхамом [12], а также Феттером [13], который исследовал механизм соответственного электродного процесса, на Pt-электроде устанавливается в 1—12 *M* растворах HNO_3, содержащих HNO_2 в концентрациях $3 \cdot 10^{-3}—3 \cdot 10^{-1}$ *M*, равновесный потенциал, соответствующий

$$E = 0{,}94 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(NO_3^-)(H^+)^3}{(HNO_2)} \tag{8}$$

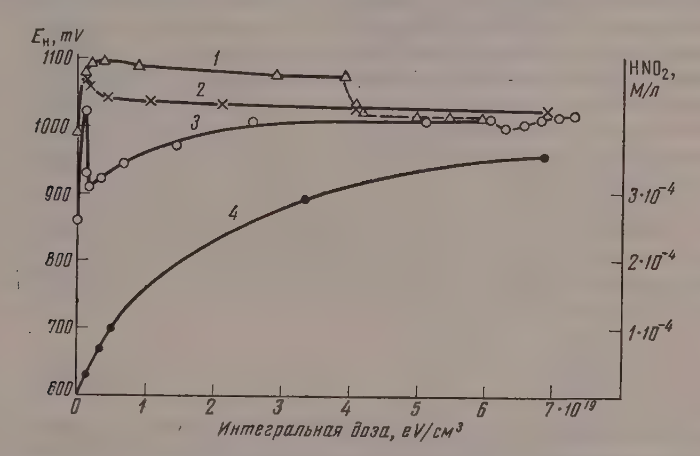
В специально поставленных опытах мы показали, что это соотношение соблюдается для Pt- и Au-электродов в растворах 1 *M* HNO_3 и 0,5 *M* HNO_3 при условии, если концентрация HNO_2 не ниже $\sim 2 \cdot 10^{-4}$ *M* и соответственно $\sim 10^{-3}$ *M*. В противоположность этому появляющаяся при облучении в нейтральных и щелочных растворах пара NO_3^-/NO_2^- не способна навязывать потенциал электроду. Таким образом, устойчивыми парами, способными определять в этих системах равновесный потенциал после конца облучения, могут быть только HNO_3/HNO_2 в кислой среде и O_2/H_2O_2 — в нейтральной.

На фиг. 8 представлены в зависимости от дозы кривые изменения потенциала Pt- и Au-электродов в 1 *M* растворе HNO_3 во время и после облучения, кривая накопления HNO_2 в растворе и величина равновесного потенциала, вычисленного для каждой определенной экспериментальной концентрации HNO_2. Как видно, значения потенциалов Pt- и Au-электродов, отличающиеся во время облучения на ~ 75 mV, сходятся через несколько минут после конца облучения в пределах воспроизводимости данных (~ 10mV) с равновесным потенциалом, вычисленным из соотношения HNO_3 и HNO_2. В 0,5 *M* растворе HNO_3 это соответствие уже не соблюдается, так как фактическая концентрация HNO_2 настолько низка ($> 10^{-4}$ *M*), что на электроде не может, как показано выше, устанавливаться равновесный потенциал.

В растворах $NaNO_3$ можно было бы ожидать установления на электроде после конца облучения равновесного потенциала, соответствующего содержанию H_2O_2 и O_2, согласно

$$E_H = 0{,}682 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(O_2)(H^+)^2}{(H_2O_2)}. \quad (9)$$

В действительности это не имеет места. В 1 *М* растворе $NaNO_3$ при pH 6,5 потенциал, устанавливающийся после выключения (~600 mV, см. фиг. 7), на несколько десятых вольта положительнее вычисленного из концентрации H_2O_2, равной $\sim 10^{-3}$ *М* при дозе $\sim 5 \cdot 10^{19}$ eV/*см*³ [4],



Фиг. 8. Сравнение потенциалов Pt- и Au-электродов в 1 *М* HNO_3 с равновесным потенциалом $E_H = 0{,}94 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(NO_3^-)(H^+)^3}{(HNO_2)}$

1 — потенциал Au-электрода; *2* — вычисленный равновесный потенциал; *3* — потенциал Pt-электрода; *4* — концентрация образующейся HNO_2; —— во время облучения; — — — — после выключения; м.д. = $3{,}1 \cdot 10^{16}$

и парциального давления кислорода $p_{O_2} = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$ *атм*, отвечающего выходу $G(O)_2 = 0{,}42$ при мощности дозы $2 \cdot 10^{16}$ eV/*см*³ · *сек* [6]. Устанавливающийся после конца облучения потенциал таким образом не определяется парой O_2/H_2O_2 в растворе, а, очевидно, отвечает наличию на поверхности электрода каких-то окислов как имевшихся в исходном состоянии, так и образующихся при действии излучения.

Для хода потенциала во время облучения характерны следующие особенности: резкий сдвиг в положительную сторону в самом начале облучения с сохранением при дальнейшем увеличении дозы высоких положительных значений, в случае Au-электрода, и с последующим сдвигом в отрицательную сторону при определенном соотношении мощности дозы и концентрации, в случае Pt-электрода. Первый эффект связан с участием в электродной реакции неустойчивого окислителя, так как после выключения облучения потенциал сдвигается в отрицательную сторону и через несколько минут достигает нового стационарного значения (см. фиг. 3, 5, 7 и др.). Реакция, по-видимому, одна и та же на обоих электродах (см. фиг. 5, кривая *3*, фиг. 6 и др.). Продолжительность спада делает маловероятным прямое участие первичных радикалов OH в электродном процессе. В случае Pt-электрода сдвиг в положительную сторону специфичен для нитратных растворов, не зависит от кислотности и требует достаточно высокой концентрации ионов NO_3^-. Это позволяет предположить, что он обусловлен высшими окисла-

ми азота, образующимися из иона NO_3^-, как, например, NO_3 по реакции (4); спад потенциала в конце облучения может в таком случае соответствовать протеканию реакций (4а), (4б), (4в). Помимо рассмотренных процессов на Pt-электроде, очевидно, может происходить ионизация водорода, возникающего под действием излучения в растворе. Естественно связать с этим процессом упомянутый выше сдвиг потенциала в отрицательную сторону в облучаемых нитратных растворах, поскольку в них не удалось обнаружить продуктов более глубокого восстановления, чем NO_2^- и NO, а последние не могут обусловить столь отрицательные значения потенциала. В нитратных растворах, в которых реакция (1) протекает с большой эффективностью, мало вероятно участие атомов Н в электродном процессе, и сдвиг потенциала, по-видимому, полностью обусловлен ионизацией молекулярного водорода.

Рассматривая кривые зависимости потенциала Pt-электрода от дозы, можно установить определенный параллелизм между стационарной концентрацией молекулярного водорода в растворе и величиной сдвига. Действительно, сдвиг потенциала убывает в порядке возрастания концентраций NO_3^- в растворах 0,05, 0,5 и 1 *M* HNO_3 и $NaNO_3$ при мощности дозы 2,6—3,7 · 10[16] eV/*см*[3] · *сек* и отсутствует при той же мощности дозы в 4 *M* растворах, а при 0,3—1,6 · 10[16] eV/*см*[3] · *сек* отсутствует и в 0,5 и 1 *M* HNO_3 и $NaNO_3$. Для вычисления парциального давления водорода над облучаемыми растворами мы воспользовались значениями выхода водорода, непосредственно взятыми и интерполированными из данных, полученных нами [6].

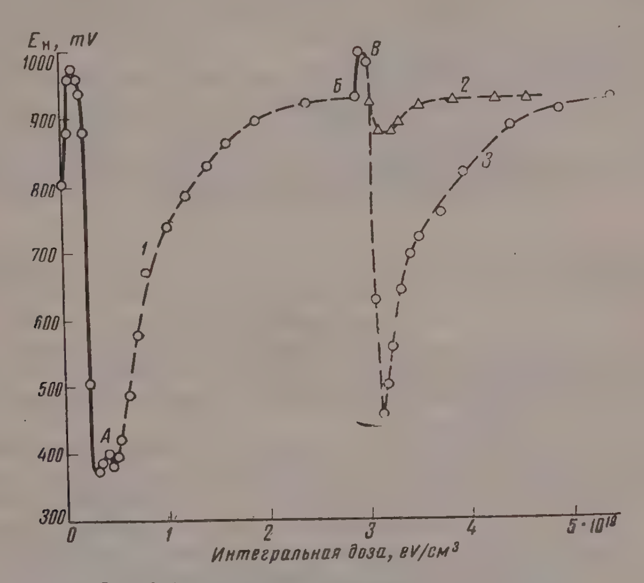
Концентрация NO_3 в *M/л*	0,05	0,1	0,5	1	4	5
$G(H_2)$ молекул/100 eV	0,5	0,5	0,3	0,18	0,05	0,05

Устанавливающимся для различных концентраций и мощностей дозы парциальным давлениям водорода от $3{,}2 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ *атм* соответствовали убывающие величины сдвига потенциала, а давлениям от $6 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ *атм*, отсутствие сдвига в отрицательную сторону. Стационарные концентрации водорода в растворе соответственно равны $3 \cdot 10^{-7}$—$8 \cdot 10^{-8}$ *M* и $5 \cdot 10^{-8}$—10^{-9} *M*.

Предположение, что наблюдаемый сдвиг потенциала в отрицательную сторону определяется ионизацией молекулярного водорода, хорошо согласуется с данными, представленными на фиг. 9, на которой показано сплошными линиями изменение потенциала Pt-электрода в 0,5 *M* HNO_3 во время облучения и пунктиром после его прекращения. При повторном включении излучения в точке *B* кривой *1* на 1 мин. потенциал сдвигается в положительную сторону, а затем описывает без облучения такую же кривую с глубоким минимумом, как и при облучении, если прекратить пропускание азота (кривая *3*) и кривую с очень незначительным минимумом и более ранним выходом к стационарному значению при пропускании газа (кривая *2*). Из сравнения этих кривых следует, что сдвиг потенциала в отрицательную сторону определяется образовавшимся во время действия излучения газообразным продуктом, который в данном случае может быть только молекулярным водородом. Аналогичное послерадиационное изменение потенциала Pt-электрода, которое можно также приписать молекулярному водороду, наблюдается и в 1 *N* H_2SO_4. Исходный потенциал $E_H = +800$ mV сдвигается за 30 сек. облучения (доза 7,8 · 10[17] eV/*см*[3]) до $E_H = +300$ mV, а после прекращения облучения за следующие 90 сек. до $E_H = +26$ mV и затем возвращается к более положительным значениям, достигая $E_H = 680$ mV через 35 мин.

Таким образом, общий ход потенциала Pt-электрода в облучаемых нитратных растворах можно объяснить качественно следующей последовательностью электродных реакций. С самого начала облучения

высшие окислы (предположительно NO_3), появляющиеся в растворе с выходом порядка выхода радикалов OH ($G \geqslant 3$), определяют сдвиг потенциала в положительную сторону. Образующийся одновременно с выходом на порядок ниже молекулярный водород [$G(H_2 \leqslant 0{,}5$] достигает за короткое время стационарной концентрации, которая может быть недостаточной ($\sim 10^{-8}$ *М*) или достаточной ($\sim 10^{-6}$ *М*) для сдвига потенциала в отрицательную сторону. В наиболее благоприятных случаях потенциал приближается к водородному. Третьим образующимся од-



Фиг. 9. Потенциал Pt-электрода в 0,5 *М* HNO_3:
1, 2 — при пропускании азота; *3* — без пропускания азота; ——— во время облучения; — — — — — после облучения; м.д.$=2{,}6 \cdot 10^{16}$ eV/*см*³ · *сек*

новременно в кислых растворах продуктом является HNO_2, однако пара HNO_3/HNO_2 способна навязывать электроду потенциал только при достаточно высокой концентрации HNO_2. По мере накопления HNO_2 потенциал сдвигается в положительную сторону и достигает стационарного значения при дозах $3—5 \cdot 10^{19}$ eV/*см*³. Дополнительный сдвиг потенциала после конца облучения, по-видимому, соответствует окончательному выносу газообразных продуктов.

Интересно сопоставить ход изменения потенциала Pt-электрода при катодном восстановлении азотной кислоты с его изменением при облучении. Бейнерт и Бонгефер [14] наблюдали при кратковременной катодной поляризации в концентрированной HNO_3 резкий сдвиг потенциала Pt-электрода от $E_H = 1{,}26$ до 0,05 V; после выключения тока потенциал остается некоторое время близким к водородному и затем резко возвращается к исходному значению. Начальное преобладание реакции выделения водорода объясняется этими авторами очень малой скоростью реакции восстановления HNO_3 в отсутствие HNO_2 и ее автокаталитическим ускорением с резким переходом к соответственному потенциалу после некоторого накопления. При более низкой плотности тока начальный сдвиг к водородному потенциалу перестает наблюдаться. Описанный ход потенциала очень походит на вызываемый кратковременным облучением (фиг. 8). Очевидно, в обоих случаях сдвиг в сторону водородного потенциала связан с необходимостью накопления

HNO_2. В более сложных растворах, в которых кроме ионов NO_3^- в реакциях окисления и восстановления участвуют другие ионы, например катионы переменной валентности, ход потенциала при облучении зависит от величины тока обмена на электроде различных пар, возникающих в результате действия излучения.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы изменения потенциалов платинового и золотого электродов в растворах азотной кислоты и азотнокислого натрия при действии рентгеновского излучения.

2. Из характера зависимости потенциала от дозы при различной концентрации и кислотности растворов и при различной мощности дозы вытекает, что в установлении потенциала участвуют как продукты радиационных превращений ионов нитрата, так и в случае платинового электрода, продукт первичного радиолиза воды — молекулярный водород.

Институт электрохимии
Академии наук СССР

Поступило
29.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Медведовский, Н. А. Бах и Е. В. Журавская, Сб. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 71.
2. Ц. И. Залкинд и В. И. Веселовский, Сб. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 66.
3. Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский и Г. З. Гочалиев, Тр. I Совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 123.
4. Н. А. Бах, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, М., 1955, стр. 25.
5. Л. М. Конторович и Ф. М. Рапопорт, Тр. Государственного научно-исслед. и проектного ин-та азотной про-сти, вып. 1, Госхимиздат, М., 1952, стр. 202.
6. Н. А. Бах, В. И. Медведовский, А. А. Ревина и В. Д. Битюков, Тр. I Совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 45.
7. В. Д. Орехов, А. И. Чернова и М. А. Проскурнин, Сб. работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 91.
8. А. М. Кабакчи, В. А. Грамолин и В. П. Ерохин, Тр. I Совещания по радиационной химии, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 51.
9. Iw. Trifonow, Z. Anorgan. Chem. **124**, 123 (1922).
10. R. G. Sowden, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1264 (1957).
11. Е. Н. Шилов и З. С. Степанова, Ж. физ. химии **24**, 820 (1950).
12. R. G. Monk, H. J. R. Ellingham, J. Chem. Soc. **1935**, 125.
13. K. Vetter, Z. Physikal. Chem. **194**, 199 (1950).
14. H. Beinert, K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem. **47**, 536 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Ю. Т. СТРУЧКОВ и Т. Л. ХОЦЯНОВА

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЗАТРУДНЕНИЯ И КОНФОРМАЦИЯ МОЛЕКУЛ

СООБЩЕНИЕ 3. СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ И КРИСТАЛЛА 2,6-ДИХЛОР-4-НИТРОДИМЕТИЛАНИЛИНА

Кристаллическая структура 2,6-дихлор-4-нитродиметиланилина исследовалась с целью точного определения длин связей и валентных углов, установления строения диметиламино-группы (плоское или пирамидальное), а также реальной конформации молекулы. Последняя задача представляет особый интерес, поскольку молекула обладает существенными пространственными затруднениями между диметиламино-группой и атомами хлора.

Расшифровка структуры. Кристаллы из растворов в метаноле и этаноле представляют собой светло-желтые, сильно вытянутые пластинки (длинное направление — ось a). Простые формы: пинакоид {010} (главные грани пластинки) и две ромбические призмы {110} и {011}. По симметрии рентгенограмм установлен лауэвский класс mmm ромбической сингонии. Определение периодов по рентгенограммам качания приводит к следующим параметрам элементарной ячейки:

$$a = 4{,}90 \pm 0{,}02 \text{ Å} \qquad M = 235{,}1$$
$$b = 19{,}45 \pm 0{,}07 \text{ Å} \qquad d_{\text{изм}} = 1{,}6 \text{ г/см}^3$$
$$c = 10{,}05 \pm 0{,}05 \text{ Å} \qquad d_{\text{выч}} = 1{,}65 \text{ г/см}^3$$
$$V = 958 \text{ Å}^3 \qquad n = 3{,}9 \ (4)$$

Систематические погасания однозначно определяют пространственную группу $V_h^{14} = Pbcn$; молекулы в частном положении находятся на осях 2. Два другие частные положения с симметрией $\bar{1}$ отпадают из-за несоответствия с собственной симметрией молекулы.

Имея в виду расчет трехмерного ряда электронной плотности, мы получили на камере фотографирования обратной решетки развертки слоевых линий $0kl$, $1kl$, $2kl$, $3kl$, $hk0$ и $hk1$ (закладка трех пленок; неотфильтрованное излучение Mo). Интенсивности отражений оценены визуально по маркам почернения с точностью $\sim 20\%$ по разбросу значений из разных рентгенограмм. При пересчете интенсивностей в структурные факторы учитывались только поляризационный фактор и фактор Лоренца. Расшифровка структуры начата с расчета проекции межатомной функции $P(0yz)$ на грань bc. Найденные из нее координаты Cl использованы для определения знаков F_{0kl}; затем рассчитана проекция электронной плотности $\rho(0yz)$, выявившая все атомы (кроме водорода). Вновь рассчитаны структурные амплитуды F_{0kl} с учетом уже всех атомов и с использованием атомных кривых Вирволя и Огрима [1] (эти же кривые применены и в дальнейшем), и найдено второе приближение

Таблица 1

Координаты атомов и высоты максимумов трехмерного ряда

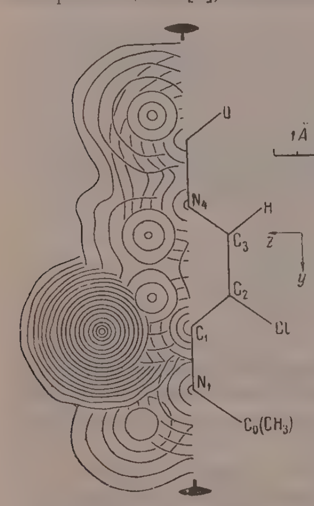
Атом	Двумерные ряды			Трехмерный ряд			ρ в эл./Å³	
	x	y	z	x	y	z	изм.	выч.
C_1	0	0,108	1/4	0	$0,107_7$	1/4	13,4	10,1
C_2	0,163	0,070	0,157	$0,168_6$	$0,071_8$	$0,163_2$	10,8	10,1
C_3	0,166	0,000	0,157	$0,167_6$	$0,001_0$	$0,160_6$	10,9	10,1
C_4	0	—0,003	1/4	0	$-0,033_0$	1/4	12,0	10,1
$C_0(CH_3)$	—0,070	0,217	0,132	$-0,076_7$	$0,218_0$	$0,130_3$	9,8	10,1
N_1	0	0,176	1/4	0	$0,180_1$	1/4	12,4	12,2
N_4	0	—0,109	1/4	0	$-0,106_7$	1/4	13,8	12,2
O	0,170	—0,131	0,183	$0,172_4$	$-0,133_2$	$0,177_3$	12,4	14,5
Cl	0,388	0,110	0,053	0,3910	0,1101	0,0524	34,6	37,2
Cl (теор.)*				0,3796	0,1155	0,0545	—	—
$H(C_3)$**				$0,297_3$	$-0,026_6$	$0,091_5$	—	—
Центр ядра***				0	$0,036_7$	1/4	—	—

* Координаты идеального положения атома Cl, которое он занимал бы при валентных углах C—C—Cl=120°.

** Координаты рассчитаны в предположениях C—C—H=120°; C—H=1,08 Å.

*** Координаты центра тяжести бензольного ядра.

$\varrho(0yz)$; число независимых членов ряда — 108. Координаты атомов из этого приближения (табл. 1), определенные экспоненциальной интерполяцией [2], использованы для расчета третьего варианта $\varrho(0yz)$. Сохранение всех знаков показало, что возможности проекции bc исчерпаны; $R = 0,16$. Найдя таким образом y и z координаты мы рассчитали координаты x в предположении стандартных длин связей. Координаты x при этом определяются с точностью до знака; для C_2, C_3, Cl и O были приняты положительные значения, для $C_0(CH)_3$ можно принять только отрицательный x, ибо иначе расстояние CH_3...Cl в молекуле оказывается недопустимо малым (~2,7 Å; при $x<0$ имеем ~3,2 Å; сумма радиусов $Cl+CH_3 \approx \approx 1,8+2,0=3,8$ Å). Рассчитав далее F_{hk0} и построив проекцию электронной плотности $\varrho(xy0)$ на грань ab, мы уточнили принятые значения x. Координаты атомов (табл. 1) определены интерполяцией; число независимых членов ряда — 74. Расчет F_{hk0} по данным этой проекции дал $R = 0,20$; второе приближение не рассчитывалось. Окончательное уточнение осуществлено расчетом трехмерного ряда электронной плотности $\varrho(xyz)$, показанного на фиг. 1. Знаки F_{hkl} определены по y и z из $\varrho(0yz)$ и x из $\text{Å}(xy0)$: на этой стадии $R=0,16$.

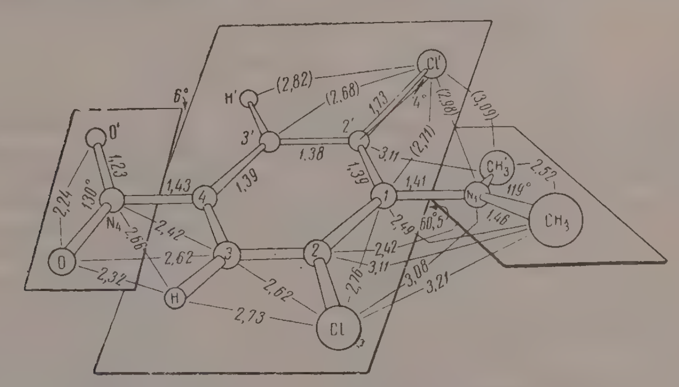


Фиг. 1. Сечения трехмерного ряда электронной плотности, параллельные bc и проходящие через центры атомов. Контурные линии проведены через 2 эл/Å³

При расчете ряда ось x разбивалась на 48, ось y — на 120, ось z — на 60 частей; число независимых членов ряда — 679. Координаты атомов, полученные из этого ряда экспоненциальной интерполяцией (табл. 1), несколько изменились в сравнении с данными проекций. Расчет F_{hkl} по результатам $\varrho(xyz)$ дал $R=0,12$, причем сопоставление $F_{изм}$ и $F_{выч}$ привело к тепловому фактору с $B=3,7$ Å². Второе приближение $\varrho(xyz)$ не рассчитывалось. Согласно формулам Вайнштейна [3], при $B=3,7$ Å² и

и $s_{\text{обрыва}} = \sin\vartheta/\lambda \approx 1{,}0$* получаем для ошибки межатомных расстояний $\pm 0{,}01$ Å и ошибки электронной плотности $\pm 0{,}3$ эл/Å^3. Этой точности отвечает ошибка определения валентных углов $\pm 2°$. В табл. 1 приведены найденные и вычисленные, по Вайнштейну, высоты максимумов; совпадение в общем хорошее, характер расхождений $\rho_{\text{изм}}$ и $\rho_{\text{выч}}$ показывает важную роль крутильных колебаний молекулы вокруг оси 2 в общей картине теплового движения.

Структура молекулы. Молекула 2,6-дихлор-4-нитродиметиланилина представляет собой хороший пример установления реальной конформации в результате взаимодействия нескольких факторов: пространственных затруднений, упругости валентного угла и стремления к копланарности. Геометрические параметры молекулы, рассчитанные по координатам из трехмерного ряда электронной плотности, указаны на фиг. 2. Различия длин связей в бензольном ядре совпадают с ошибкой опыта; среднее C—C = $1{,}38_4$ Å близко к стандартному значению 1,395 Å [4]. Длина связи C—Cl = $1{,}72_7$ Å совпадает с найденной в *о*-дихлорбензоле ($1{,}73_5$ Å [5]), но несколько больше стандартного значения 1,70 Å [4].



Фиг. 2. Строение молекулы 2,6-дихлор-4-нитродиметиланилина. Связи C—Cl отклоняются от идеальных направлений на 4°. В скобках даны расстояния для случая идеального направления этих связей

Молекула в кристалле находится на оси симметрии 2, проходящей через атомы N_1 C_1, C_4 и N_4 (фиг. 1 и 2). Поэтому бензольное ядро, нитро-группа и диметиламино-группа оказываются *плоскими*. Уравнения плокостей имеют вид (координаты в Å):

Бензольное ядро	$0{,}732\ x + 0{,}681\ y - 1{,}711 = 0$
Нитро-группа	$0{,}654\ x + 0{,}757\ y - 1{,}902 = 0$
Диметиламино-группа	$-0{,}954\ x + 0{,}300\ y - 0{,}754 = 0$

В то же время молекула в целом *неплоская*: нитро-группа и диметиламино-группа выведены из плоскости ядра поворотом вокруг связей N—C в противоположные стороны (фиг. 2): $\varphi_{NO_2} = 6°$; $\varphi_{N(CH_3)_2} = -60{,}5°$.

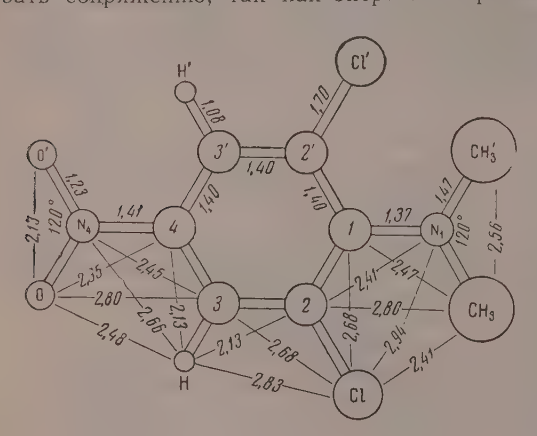
В молекулах рассматриваемого типа при отсутствии пространственных затруднений следует ожидать копланарной конформации и наибольшего сокращения длин связей $C_{\text{ар}}$—N в сравнении со стандартным для одинарной связи значением 1,472 Å [4], ибо при этом наиболее

* $1/\lambda_{Mo} = 1{,}4$ Å^{-1}; однако уже при $\vartheta > 45°$ интенсивности, как правило, слишком малы для измерения; поэтому $S_{\text{обр}}$ принятого равным $\sin 45°/0{,}71 = 1{,}0$ Å^{-1}.

отчетливо должно проявляться сопряжение:

Действительно, в копланарной молекуле *p*-нитроанилина [6], $C—N(O_2) = 1{,}41$ Å и $C—N(H_2) = 1{,}37$ Å.

Заместители в орто-положении к нитро-группе или амино(диметиламино)-группе создают существенные пространственные затруднения, которые могут привести к нарушению копланарности этих групп с бензольным ядром. Такой поворот вокруг связей C—N должен препятствовать сопряжению, так как энергия сопряжения $\sim\cos^2\varphi$, где φ — угол между плоскими частями молекулы, соединенными формально одинарной связью, через которую передается сопряжение [7]. При малых поворотах энергия сопряжения меняется несущественно (при $\varphi = 10°$ всего на 3%), так что незначительное нарушение копланарности может наблюдаться в результате влияния силового поля кристалла.



Фиг. 3. Идеальная копланарная конформация молекулы

Чтобы уяснить особенности реальной конформации, необходимо сопоставить измеренные расстояния между валентно не связанными атомами (фиг. 2) с аналогичными расстояниями в идеальной копланарной конформации (фиг. 3). Эта гипотетическая модель построена с использованием идеальных валентных углов 120° и стандартных длин связей [4], кроме $C_1—N_1$ и $C_4—N_4$, для которых взяты значения, найденные в *p*-нитроанилине (копланарность). К сожалению, анализ пространственных затруднений не дает определенных сведений об ориентировке CH_3-группы в диметиламино-группе: сумма сокращений расстояний между атомами водорода CH_3-групп и другими соседними атомами почти не изменяется при повороте этих групп вокруг связей $N_1—C_0$ (как в реальной, так и в копланарной конформации). Поэтому можно предположить «свободное вращение» (статистическая неупорядоченность) метильных групп и рассматривать их как шары радиуса $R_{CH_3} = 2{,}0$ Å (среднее из размеров CH_3-группы по разным направлениям).

Хотя молекула не имеет заместителей в орто-положении к нитро-группе, небольшие пространственные затруднения между атомами этой группы и орто-атомами углерода и водорода ядра все же существуют (фиг. 3): O...H = 2,48 Å вместо суммы межмолекулярных радиусов $R_O + R_C = 1{,}38 + 1{,}17 = 2{,}25$ Å ($\Delta = 0{,}07$ Å); O... C = 2,80 Å вместо $R_O + R_C = 1{,}38 + 1{,}77 = 3{,}15$ Å ($\Delta = 0{,}35$ Å). Столь несущественные сокращения легко преодолеваются стремлением к копланарности (пример *p*-нитроанилина). Поэтому поворот нитро-группы на $\varphi = 6°$ следует отнести к влиянию силового поля кристалла. Действительно, в кристалле *p*-динитробензола (с теми же пространственными затруднениями у нитро-группы, что и в данном случае и в молекуле *p*-нитроанилина) нитро-группы также выведены из плоскости ядра на $\varphi = 9{,}5°$ [8].

Длина связи $C_4—N_4=1,43$ Å несколько больше, чем в *p*-нитроанилине (1,41 Å), но заметно меньше, чем в *p*-динитробензоле (1,48 Å). Такое соотношение вполне логично, ибо сопряжение в *p*-нитроанилине выражено сильнее, а в *p*-динитробензоле оно практически отсутствует. Длина связи $N_4—O=1,23$ Å также оказывается промежуточной: *p*-нитроанилин 1,27 Å, *p*-динитробензол 1,21 Å. Расстояние $O...O'=2,13$ Å в нитрогруппе при идеальном угле $O—N—O=120°$ и $N—O=1,23$ Å было бы сокращено на 0,63 Å ($2R_O=2,76$ Å). В реальной молекуле это сокращение уменьшается до 0,52 Å ($O...O'=2,24$ Å) за счет увеличения валентного угла до 130°. В других исследованных случаях увеличение угла меньше: *p*-динитробензол и *p*-нитроанилин — 124°. В рассматриваемой структуре дополнительное увеличение можно объяснить особенностями упаковки.

Не менее существенные пространственные затруднения существуют и в диметиламино-группе. Поэтому следовало ожидать заметного увеличения валентных углов C—N—C в сравнении с теоретическим значением 90°. Напомним, что уже в молекуле аммиака валентный угол составляет $107°\pm4°$ [9]. Кроме того, в структурах

$$\gt C—N\lt \quad \longleftrightarrow \quad \gt C=\overset{+}{N}\lt$$

должна наблюдаться тенденция атома азота к принятию плоскостной конфигурации, что и обнаружено, в частности, у мочевины, молекула которой (включая атомы водорода) оказалась плоской с валентным углом азота $119°\pm2°$ [10]. В нашем случае оба эти фактора действуют в одну сторону и диметиламино-группа оказывается плоской с валентным углом $C_0—N_1—C_0'=119°$. Длина связи $N_1—C_0(CH_3)=1,46$ Å практически совпадает со стандартной длиной одинарной связи $C—N=1,47$ Å. Напротив, длина связи $C_1—N_1=1,41$ Å существенно сокращена, что указывает на сопряжение диметиламино-группы с ядром. Однако из-за поворота диметиламино-группы на 60,5° это сопряжение оказывается менее полным, чем в копланарной молекуле *p*-нитроанилина, где $C_1—N_1(NH_2)=1,37$ Å, т. е. сокращение заметно больше.

Гипотетическая копланарная конформация молекулы 2,6-дихлор-4-нитродиметиланилина характеризуется очень большими пространственными затруднениями (фиг. 3 и табл. 2). Например недопустимо малым оказывается расстояние $CH_3...Cl=2,41$ Å вместо $R_{CH_3}+R_{Cl}=2,0+1,8==3,8$ Å; $\Delta=1,4$ Å. Эти затруднения могут быть уменьшены поворотом диметиламино-группы вокруг связи $C_1—N_1$ и отклонением связей C—Cl от идеального направления (удаление атомов хлора от диметиламино-группы). Менее вероятно искажение валентных углов C_1 и N_1, мало влияющее на расстояния между валентно не связанными атомами. Действительно, реальная конформация молекулы (фиг. 2) выводится из идеальной в результате обоих указанных деформаций: поворотом диметиламино-группы на 60,5° и искажением валентных углов C—C—Cl на 4° (угол $C_1—C_2—Cl$ увеличен до 124° так, что атом хлора смещен из идеального положения на 0,12 Å; угол между связью C—Cl и плоскостью ядра 1,5°). В реальной конформации пространственные затруднения заметно уменьшены: сумма сокращений 7,08 Å вместо 9,44 Å в идеальной конформации (табл. 2). Если бы валентности C—Cl имели идеальное направление, затруднения были бы несколько больше (цифры в скобках в табл. 2 и на фиг. 2): сумма сокращений 7,32 Å вместо 7,08 Å в реальной конформации. Пространственные затруднения были бы минимальны при расположении диметиламино-группы перпендикулярно бензольному ядру (угол поворота $\varphi=90°$). В табл. 2 приведены данные и для этой «оптимальной» в отношении пространственных затруднений конформации (использованы опытные длины связей и ва-

Таблица 2

Расстояния между валентно не связанными атомами в молекуле 2,6-дихлор-4-нитродиметиланилина, зависящие от поворота диметиламино-группы и валентных углов C—C—Cl

d — расстояние в Å; ΣR — сумма межмолекулярных радиусов в Å; $\Delta = \Sigma R - d$ — сокращение в Å; $\Sigma\Delta$ — сумма сокращений в Å; цифры в скобках относятся к случаю идеальных валентных углов C—C—Cl=120°

Атомы	ΣR	Копланарная конформация $\varphi=0°$		Реальная конформация $\varphi=60,5°$				«Оптимальная» конформация $\varphi=90°$	
		d	Δ	d	Δ	d	Δ	d	Δ
CH_3 . . . C_2	3,77	(2,80)	(0,97×2)	3,11	0,66×2	(3,11)	(0,66×2)	(3,37)	(0,40×4)
CH_3 . . . Cl	3,80	(2,41)	(1,39×2)	3,21	0,59×2	(3,09)	(0,71×2)	(3,59)	(0,21×4)
Cl . . . N_1	3,37	(2,94)	(0,43×2)	3,08	0,29×2	(2,98)	(0,39×2)	(2,98)	(0,39×2)
Cl . . . C_1	3,57	(2,68)	(0,89×2)	2,76	0,81×2	(2,71)	(0,86×2)	(2,71)	(0,86×2)
Cl . . . C_3	3,57	(2,68)	(0,89×2)	2,62	0,95×2	(2,68)	(0,89×2)	(2,68)	(0,89×2)
Cl . . . H	2,97	(2,83)	(0,15×2)	2,73	0,24×2	(2,82)	(0,15×2)	(2,82)	(0,15×2)
$\Sigma\Delta$			(9,44)		7,08		(7,32)		(7,02)

лентные углы, кроме C—C—Cl=120° и C_1—N_1=1,47 Å при отсутствии сопряжения). Однако при $\varphi=90°$ сопряжение диметиламино-группы с ядром было бы невозможно, а это энергетически невыгодно. Поэтому в действительности осуществляется компромисс между стремлением к копланарности ($\varphi=0°$) и сохранению неискаженных углов, с одной стороны, и стремлением к минимуму пространственных затруднений ($\varphi=90°$) — с другой. Кроме того, согласно табл. 2, изменение φ от 90° до 60° лишь незначительно увеличивает затруднения. Деформация углов C—C—Cl также мало изменяет пространственные затруднения и поэтому оказывается небольшой.

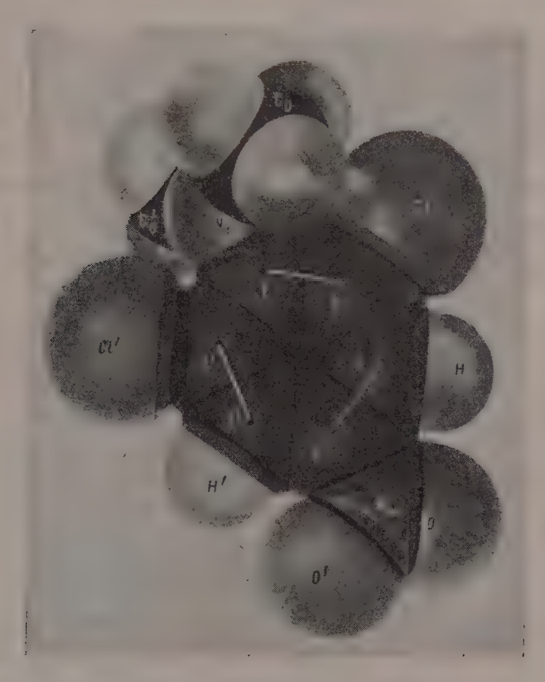
Аналогичный компромисс существует также у орто-замещенных производных бифенила [11] и многих других пространственно затрудненных сопряженных систем. Интересно, что у 2,2′-дигалоидбифенилов $\varphi<90°$ (для копланарной цис-конформации $\varphi=0°$); следовательно, все эти молекулы имеют псевдо-цис-конформацию, т. е. скрученную конформацию, промежуточную между копланарной цис-конформацией и «оптимальной» в отношении пространственных затруднений конформацией с взаимно перпендикулярными ядрами ($\varphi=90°$). Анализ затруднений показывает, что скрученные конформации псевдо-цис ($0°<\varphi<90°$) и псевдо-транс ($\varphi'=180°-\varphi$) равноценны. Осуществление во всех случаях псевдо-цис-конформации требует учета не только отталкивания, но и притяжения между валентно не связанными атомами.

Пространственные затруднения в копланарной конформации настолько велики, что вращение диметиламино-группы должно быть связано с преодолением существенного потенциального барьера. Это хорошо видно на модели молекулы (фиг. 4). Действительно, аналогичные соединения с примерно теми же пространственными затруднениями, но с несимметричным замещением, удалось разделить на оптические антиподы [11].

Весьма интересно сопоставление изученной нами структуры со структурой 3,5-дихлор-4-нитроанилина [12]:

Cl
O
N—
O
—NH_2
Cl

В кристалле эта молекула также находится на оси симметрии 2, так что нитро-группа, амино-группа и бензольное ядро являются плоскими. Пространственные затруднения сосредоточиваются у нитро-группы и приводят к аналогичным нашему случаю результатам: нитро-группа повернута на угол $\varphi = 64°$, угол $C_4—C_3—Cl$ увеличен до 123°. Сопряжение амино-группы с бензольным ядром сокращает связь $C_1—N_1 = 1{,}37$ Å, так же как и у *p*-нитроанилина. Напротив, связь $C_4—N_4 = 1{,}44$ Å сокращена меньше, ибо сопряжение нитро-группы нарушено. Длина связи $C—Cl = 1{,}74$ Å так же, как и в нашей структуре, несколько увеличена.



Фиг. 4. Модель молекулы, иллюстрирующая пространственные затруднения. Угол поворота диметиламино-группы 60°

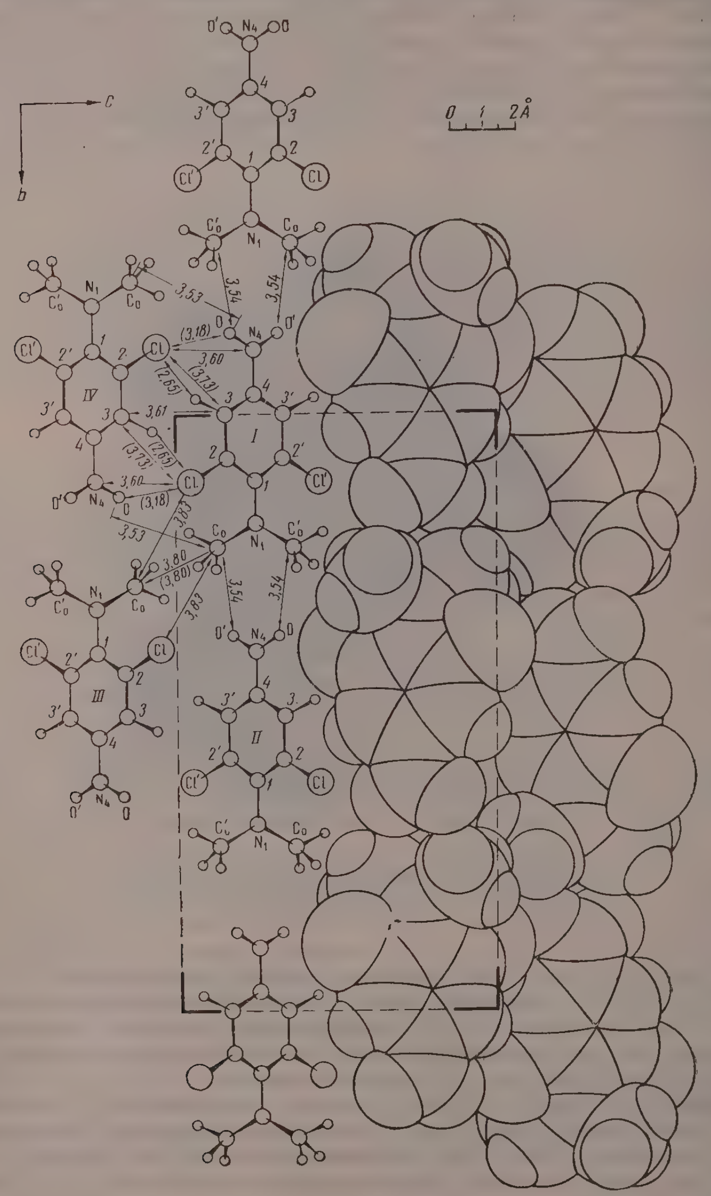
Сумма сокращений в идеальной копланарной конформации составляет 6,74 Å, т. е несколько меньше, чем у 2,6-дихлор-4-нитродиметиланилина, однако угол поворота нитрогруппы оказывается больше, чем диметиламино-группы. Это показывает приближенность характеристики пространственных затруднений суммой сокращений.

Упаковка молекул. Упаковка молекул в кристалле показана на фиг. 5 и 6. Здесь изображены также атомы водорода CH_3-групп при таком положении, когда атом Cl находится точно по середине между двумя атомами H соседней CH_3-группы той же молекулы ($C—H = 1{,}08$ Å; $H—C—H = 109°28'$): H_1—0,49; 0,92; 4,77; H_2—1,15, 1,55, 4,96, H_3—0,75, 0,56, 3,54 (в Å).

Нумерация молекул и их симметрическая связь следующие: I $(x,\ y,\ z)$ — исходная молекула; II $(x+{}^1/_2,\ y+{}^1/_2,\ \bar{z}+{}^1/_2)$ — $n(xy{}^1/_4)$; III $(x+{}^1/_2,\ \bar{y}+{}^1/_2,\ \bar{z})$ — $2_1[x{}^1/_4 0]$; IV $(\bar{x},\ \bar{y},\ \bar{z})$ — $\bar{1}$ (000); $\bar{V}$ $(x \pm 1, y,\ z)$ — трансляция *a*.

Пространственная группа *Pbcn* — одна из наиболее вероятных для молекул, обладающих в кристалле симметрией 2 [13], и обеспечивает

их плотнейшую упаковку. Действительно, молекулярное координационное число равно 12: данная молекула окружена и имеет касания с 2 молекулами типа II, 4 типа III, 4 типа IV и 2 типа V. Собственный объем

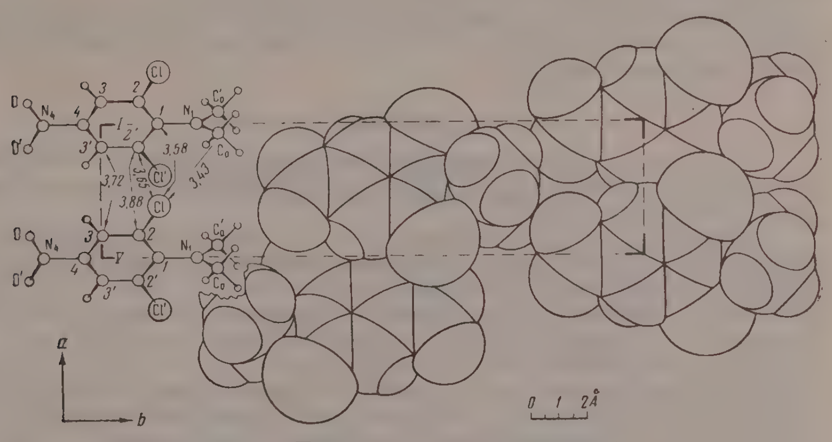


Фиг 5. Проекция структуры на грань bc. В скобках указаны расстояния между атомами молекул, связанных с обязательным участием трансляции a

молекулы, найденный по таблице инкрементов [13], составляет 176 Å^3; коэффициент упаковки $k=0{,}73$.

Кратчайшие межмолекулярные расстояния (табл. 3) дают следующие межмолекулярные радиусы, хорошо совпадающие с табличными:

C 1,83±0,005 Å, Cl 1,82±0,005 Å, O ~ 1,36 Å. Угол между бензольным ядром и плоскостью *bc* составляет ω=43°, расстояние между плоскостями ядер, связанных трансляцией *a*, равно 3,58 Å. Наложение ядер



Фиг. 6. Проекция структуры на грань *ab*

при этом предельно плотное (касания C...C). Существенно сокращено расстояние H(I)—Cl(IV)=2,65 Å. Возможно, что это сокращение вызвано стремлением к плотной упаковке: для увеличения расстояния H...Cl необходимо уменьшать угол наклона ядра к плоскости *bc*, а это приведет к исчезновению касаний между ядрами молекул I и V, свя-

Таблица 3

Кратчайшие межмолекулярные расстояния (в Å)*

Атомы	Расстояние	Сумма радиусов
C_3(I) . . . C_3(IV)	3,61	1,83×2=3,68
C_2(I) . . . C_2'(V)	(3,68)	1,83×2=3,68
C_3(I) . . . C_3'(V)	(3,72)	1,83×2=3,68
C_3(I) . . . Cl(V)	(3,58)	1,83+1,82=3,65
C_2(I) . . . Cl′(V)	(3,65)	1,83+1,82=3,65
C_3(I) . . . Cl(IV′)	(3,73)	1,83+1,82=3,65
O(I) . . . Cl(IV′)	(3,18)	1,36+1,82=3,18
CH_3(I) . . . O(IV)	3,53	2,0+1,36=3,36
CH_3(I) . . . O′(II)	3,54	2,0+1,36=3,36
CH_3(I) . . . Cl(V)	(3,43)	2,0+1,82=3,82
CH_3(I) . . . Cl(III)	3,83	2,0+1,82=3,82
CH_3(I) . . . CH_3(III)	3,80	2,0×2=4,0
N_4(I) . . . Cl(IV)	3,60	1,57+1,82=3,39
H(I) . . . Cl(IV′)	(2,65)	1,17+1,82=2,99

* В скобках расстояния между атомами молекул, связанных с обязательным участием трансляции *a*.

занных трансляцией *a*. С другой стороны, возможно, что сокращение расстояния H...Cl является фиктивным из-за неправильности локализации атома H. В самом деле атом H зажат между нитро-группой и ато-

мом Cl; эти пространственные затруднения быть может выталкивают атом H из плоскости ядра, искажая углы C—C—H. Заметное нарушение аддитивности в касаниях с участием метильных групп неудивительно из-за неопределенности радиуса CH_3-группы.

В заключение авторы выражают благодарность А. И. Китайгородскому за внимание к работе и П. П. Шорыгину за предоставление препарата для исследования.

ВЫВОДЫ

1. Определена кристаллическая структура 2,6-дихлор-4-нитродиметиланилина; с точностью ±0,01Å и ±2° найдены межатомные расстояния и валентные углы.

2. Пространственные затруднения CH_3...Cl приводят к повороту диметиламино-группы на 60,5° относительно бензольного ядра и к деформации валентных углов C—C—Cl на 4°.

3. Потеря копланарности нарушает сопряжение в молекуле, что отражается в длинах связей углерод — азот: $C—NO_2 = 1{,}43$ Å; $C—N(CH_3)_2 = 1{,}41$ Å; $N—CH_3 = 1{,}46$ Å.

4. Реальная конформация молекулы устанавливается в результате компромисса стремлений к копланарности, сохранению нормальных валентных углов и минимуму пространственных затруднений.

5. Структура характеризуется высоким координационным числом и плотностью. Большинство межмолекулярных касаний осуществляется на нормальных расстояниях.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
25.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Viervoll, O. Ögrim, Acta Crystallogr. 2, 277 (1949).
2. D. P. Schomaker, J. Donohue, V. Schomaker, R. B. Corey, J. Amer. Chem. Soc. 72, 2328 (1950).
3. Б. К. Вайнштейн, Ж. эксперим. и теор. физ. 27, 44 (1954).
4. Tables of interatomic Distances and Configuration of Molecules and Ions, edited by L. E. Sutton, London, 1958.
5. O. Bastiansen, O. Hassel, Acta chem. scand. 1, 489 (1947).
6. J. Donohue, K. N. Trueblood, Acta crystallogr. 9, 960 (1956).
7. Steric Effects in Organic Chemistry, edited by M. S. Newman, N. Y.— London, 1956.
8. S. C. Abrahams, Acta crystallogr. 3, 194 (1950).
9. A. Almenningen, O. Bastiansen, Acta chem. scand. 9, 815 (1955).
10. R. A. Kromhout, W. G. Moulton, J. Chem. Phys. 23, 1673 (1955).
11. G. M. Badger, The Structure and Reactions of the Aromatic Compounds, Cambridge University Press, 1954.
12. Г. С. Жданов и Г. А. Гольдер, Ж. физ. химии, 29, 1248 (1955).
13. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд. АН СССР, М., 1955.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Б. М. МИХАЙЛОВ

КОВАЛЕНТНЫЕ РАДИУСЫ УГЛЕРОДА И ПРОБЛЕМА КОНЪЮГАЦИИ

1. Одним из важнейших параметров, определяющих особенности строения молекул, является длина химической связи. Расстояния между какими-либо двумя атомами, соединенными ковалентной связью определенного типа, варьируют в зависимости от природы других входящих в состав молекулы атомов или групп, однако отклонения от среднего значения для большинства элементов сравнительно невелики. Вследствие этого элементам можно приписать определенные ковалентные радиусы и рассматривать межатомное расстояние как сумму двух радиусов соответствующих атомов, образующих ординарную ковалентную связь. Однако относительное постоянство межатомных расстояний соблюдается не во всех случаях. Когда углерод-углеродная ординарная связь примыкает к двойной или тройной связи, а также ароматическому кольцу, наблюдается значительное ее укорочение по сравнению с межатомным расстоянием в парафиновых углеводородах.

Теория резонанса-мезомерии объясняет укорочение подобного типа связей наложением резонансных структур; согласно этой теории, укорочение ординарных С—С связей сопровождается удлинением кратных связей.

Как видно из дальнейшего изложения, истинная, физически обоснованная, причина укорочения ординарных углерод-углеродных связей в непредельных углеводородах заключается в уменьшении ковалентных радиусов атомов углерода при изменении гибридизации орбит с переходом атомов углерода из sp^3-состояния в sp^2-или sp-состояния.

Впервые вопрос о влиянии гибридизации орбит на укорочение связей поставили Паулинг, Спринголл и Пальмер [1], рассмотрев его на примере метилацетилена. Из того факта, что расстояние С—Н в ацетилене, равное 1,06 Å, меньше чем в метане только на 0,03 Å, а ординарная углерод-углеродная связь в метилацетилене короче нормальной С—С связи на 0,08 Å (1,54—1,46 Å), авторы сделали вывод о том, что не более $1/3$ укорочения может объясняться «орбитальным эффектом». Главной же причиной укорочения ординарной связи в метилацетилене, по их мнению, является резонанс структур типа I (гиперконъюгация)

$$\overset{+}{H}CH_2{=}C{=}\overline{C}H \qquad (I)$$

Подобным же образом авторы объясняют укорочение ординарных связей в других соединениях с кратными связями — диацетилена, бутадиена, ароматических углеводородах и т. п. Указанная точка зрения получила, как известно, широкое распространение.

К рассмотрению вопроса о влиянии гибридизации орбит углеродных атомов на свойства органических молекул позднее обратились Мамотенко, Коулсон и Татевский. Мамотенко [2] в работе по вычислению энергии связей и отталкивания в сложных атомных системах показал,

что, вопреки представлениям Паулинга, sp^2-гибридизация дает более прочную (а тем самым и более короткую) связь, чем sp^3-гибридизация. Автор указывает, что в связи с этим для объяснения уменьшения реакционной способности атомов и радикалов, стоящих при углероде с двойной связью (например хлора в хлористом виниле или хлорбензоле), нет необходимости привлекать, как это делает Паулинг [3], резонансные структуры типа (II) и (III)

$$\overset{-}{H_2C}-C=\overset{+}{Cl} \quad (\text{C–H}) \qquad -\langle C_6H_4 \rangle=\overset{+}{Cl}$$

(II) (III)

Коулсон [4] определяет ковалентные радиусы углерода и их роль в сокращении связей следующим путем. Он исходит из предпосылки, что ковалентный радиус водорода в углеводородах со связями различного типа является постоянным, именно равным 0,322 Å. Это значение радиуса водорода автор получает вычитанием ковалентного радиуса углерода в sp^3-состоянии (0,71 Å) из межатомного расстояния между углеродом и водородом в метане (1,093 Å). Используя экспериментальные данные о длинах связи C—H в этилене (1,071 Å) и ацетилене (1,057 Å), Коулсон приходит к заключению, что ковалентный радиус углерода в sp^2-состоянии равен 0,749 Å, а в sp-состоянии — 0,735 Å. Из этих размеров ковалентных радиусов вытекает, что, например, в метилацетилене сокращение ординарной связи за счет «орбитального эффекта» происходит на 0,036 Å, а остальное сокращение (0,046 Å) вызывается делокализацией π-электронов тройной связи, т. е. гиперконъюгацией (резонансом структур I).

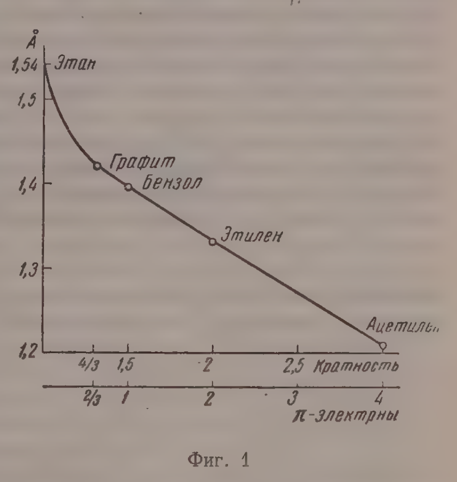
Представление о валентных состояниях атомов углерода и их влиянии на природу углерод-углеродной связи использует Татевский [5] в своих работах о типах химических связей. Он, однако, полагает, что вопрос о том, имеется ли некоторая доля π-связи между центральными атомами углерода в бутадиене и других подобных системах, на основании измерений межатомных расстояний, не может быть решен [6].

2. При оценке длин ковалентных радиусов углерода Коулсон [4], как выше отмечалось, исходил из предположения о том, что атом водорода в различного типа связях сохраняет постоянным ковалентный радиус. Однако это допущение ничем не оправдано. Напротив, ковалентный радиус водорода очень непостоянен и колеблется, в зависимости от природы соединенного с ним атома, в очень широких пределах. Так, в молекуле водорода радиус равен 0,37 Å, а в фтористом водороде он уменьшается до 0,21 Å. Можно поэтому допустить, что ковалентный радиус водорода и в различного типа углеводородах не является постоянным, а изменяется в зависимости от характера гибридизации орбит атома углерода, с которым он связан. Другими словами, длины C—H связей в этилене и ацетилене не могут служить критерием длины ковалентных радиусов углерода в sp^2- и sp-состояниях.

Значительно меньшие колебания в атомных радиусах наблюдаются у углерода в sp^3-состоянии в соединениях с различными элементами. Поэтому с большим основанием можно допустить относительное постоянство ковалентных радиусов углерода в sp^2- и sp-состояниях и подойти к определению их размеров, исходя из расстояний между атомами углерода в различных типах связей. С этой целью следует рассмотреть длины C—C связей в молекулах со связями «промежуточного характера» и проследить, в какой степени изменения длин ординарных связей согласуются с изменениями длин кратных углерод-углеродных связей. Вследствие конъюгации (делокализации π-электронов кратных связей) укорочение ординарной связи, например в бутадиене, должно сопро-

вождаться удлинением двойных связей, точно так же как удлинение ординарной связи в метилацетилене вследствие гиперконъюгации должно приводить к определенному сокращению длины тройной связи.

Судить о тех взаимных изменениях длин связей, которые должны иметь место в ненасыщенных углеводородах в результате конъюгации или гиперконъюгации, возможно при помощи кривой Паулинга [7] (фиг. 1), выражающей экспериментальную зависимость между длиной связи и ее кратностью. На фиг. 1 по оси абсцисс отложены кратности связи, а на оси ординат — длины углерод-углеродных связей в этане (длина 1,54 Å, кратность 1), этилене [8] (длина 1,337 Å, кратность 2), ацетилене [9] (длина 1,207 Å, кратность 3) и в двух молекулах с промежуточными по кратности связями — бензоле [10] (длина 1,397 Å, кратность 1,5) и графит (длина 1,42 Å, кратность $^4/_3$). Кратность связи равна половине числа всех электронов связи и находится в определенной зависимости от числа π-электронов данной связи. На оси абсцисс указано число π-электронов, локализованных на связи той или иной кратности, соответствующее определенной длине связи. Сопоставление отклонений длин ординарных и кратных связей в молекуле какого-либо непредельного углеводорода от стандартных длин связей позволяет решить вопрос о том, имеет ли место в данной молекуле делокализация π-электронов и оказывает ли она влияние на изменение межатомных расстояний.



Фиг. 1

Применение кривой Паулинга для указанной цели ограничивалось до известного времени недостаточной точностью методов определения межатомных расстояний. При точности рентгенографического и электронографического методов в 0,02—0,03 Å не удавалось, например, проследить за изменениями длины двойной связи в бутадиене или тройной связи в метилацетилене, которые должны происходить, согласно теории резонанса-мезомерии, так как эти изменения (0,008 Å для бутадиена и 0,026 Å для метилацетилена) лежали в пределах ошибок измерений.

С развитием радиоспектроскопии, позволяющей определять межатомные расстояния со значительно большей точностью чем рентгенографические и электронографические методы, незначительные изменения в длинах связей оказываются вполне уловимыми. К настоящему моменту при помощи радиоспектроскопии получено значительное число достаточно надежных и точно измеренных межатомных расстояний в органических молекулах, на основе которых оказалось возможным подвергнуть экспериментальной проверке теорию резонанса-мезомерии и выявить важную для теоретической органической химии роль гибридизации орбит углерода в сокращении межатомных расстояний.

Обсуждение указанного вопроса мы начнем с рассмотрения метилацетилена, межатомные расстояния в котором определены радиоспектроскопически с точностью до ±0,002 Å [11] (см. табл. 1). Пользуясь кривой Паулинга, можно определить, как должна измениться длина тройной связи в метилацетилене, если укорочение ординарной С—С связи до 1,46 Å вызвано гиперконъюгацией первого порядка. В этом случае плотность электронного облака ординарной связи должна увеличиться на 0,38 π-электрона и, соответственно, плотность электрон-

ного облака тройной связи — уменьшится на ту же величину, что должно повлечь за собой удлинение тройной связи до 1,23 Å. Эксперимент показывает, однако, что тройная связь в метилацетилене имеет ту же длину, как и в ацетилене.

Отсюда вытекает, что делокализация π-электронов тройной связи не имеет места, т. е. в метилацетилене гиперконъюгация первого порядка (σ, π-сопряжение) как явление не существует. Очевидно, наблюдаемое сокращение ординарной C—C связи в метилацетилене вызывается только одним из тех двух теоретически возможных факторов, которые рассматривал еще Паулинг, именно только «орбитальным эффектом», т. е. уменьшением ковалентного радиуса углерода при переходе из состояния тетраэдрической гибридизации в состояние линейной гибридизации. Другими словами, длина ординарной углерод-углеродной связи в метилацетилене должна представлять собой сумму ковалентных радиусов углерода в sp^3- и sp-состояниях. Вычитанием ковалентного радиуса углерода тетраэдрической гибридизации (0,77 Å) из длины ординарной C—C связи метилацетилена (1,46 Å) находится ковалентный радиус углерода линейной гибридизации (sp); он оказывается равным 0,69 Å.

Таблица 1

Номер по пор.	Молекула	Межатомные расстояния в Å		Ссылка на литературу
		ординарные связи	кратные связи	
1	Бензол		C—C $1{,}397_3 \pm 0{,}001$	[10]
2	$H_2C{=}CH_2$		C=C 1,337	[9]
3	$HC{\equiv}CH$		C≡C 1,207	[8]
4	$H_3C{-}C{\equiv}CH$	C—C 1,460±0,002	C≡C 1,207±0,002	[11]
5	$H_3C{-}C{\equiv}CCl$	C—C 1,4584	C≡C 1,2069	[12]
6	$H_3C{-}C{\equiv}N$	C—C 1,460	C≡N 1,158	[13]
7	$F_3C{-}C{\equiv}N$	C—C 1,464	C≡N 1,158	[14]
8	$H{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}N$	C—C 1,382	C≡C 1,203; C≡N 1,157	[18]
9	$H{-}C{\equiv}N$		C≡N 1,157	[15]
10	$C_6H_5{-}C{\equiv}N$	C—C 1,419	C=C 1,402; C≡N 1,158	[19]

В метилхлорацетилене [12] (табл. 1) тройная связь также сохраняет размеры тройной связи ацетилена, тогда как ординарная C—C связь укорочена почти в такой же степени, как и в метилацетилене. Таким образом, из радиоспектроскопических данных вытекает, что в метилхлорацетилене ковалентный радиус углерода в sp-состоянии очень близок к 0,69 Å. Аналогичная картина наблюдается в соединениях с тройной углерод-азотной связью. Так, в ацетонитриле [13] и трифторацетонитриле [14] (см. табл. 1) тройная углерод-азотная связь имеет такую же длину, как и в синильной кислоте [15], тогда как ординарная C—C связь в первом соединении равна 1,46 Å, а во втором — 1,464 Å. В этих молекулах, так же как и в метилацетилене, связи C—C имеют аномальную длину. Однако укорочение связей нельзя объяснить гиперконъюгацией потому, что тройная связь в этих соединениях осталась без изменений (по сравнению с HCN). Укорочение связей объясняется тем, что ковалентный радиус углерода в sp-состоянии равен 0,69 Å.

Батуев [16] в качестве критерия гиперконъюгации (эффекта Бэкера-Натана) в метилацетилене избрал межатомные расстояния связи C—H метильной группы. На основании рассмотрения частот колебаний молекул автор приходит к выводу, что межатомные расстояния в метильной группе не увеличиваются, а потому гиперконъюгация в метилацетилене не имеет места. На основании рассмотрения межатомных расстояний в нитриле малоновой кислоты Мюллер и Притчард [17] пришли к заключению, что в этом соединении отсутствует гиперконъюгационный эффект. Авторы полагают, что сокращение ординарных связей в нитриле

малоновой кислоты, главным образом связано с изменением ковалентных радиусов углерода.

Данные о длинах связей в нитриле ацетиленкарбоновой кислоты [18] позволяют обсудить вопрос о строении молекул с чередующимися кратными связями. В этом соединении (см. табл. 1) длина тройной углерод-углеродной связи несколько короче, чем в ацетилене, тройная углерод-азотная связь имеет такую же длину, как в синильной кислоте, а ординарная углерод-углеродная связь равна 1,382 Å, т. е. почти равна удвоенному ковалентному радиусу углерода в *sp*-состоянии. Если бы укорочение ординарной связи было вызвано конъюгацией, то (по кривой Паулинга, фиг. 1) это должно было бы привести к суммарному уменьшению π-электронного заряда в кратных связях на 1,2 электрона, что повлекло бы за собой удлинение C—C связи приблизительно до 1,246 Å, а связи $C\equiv N$ до 0,19 Å.

Опытные данные показывают, следовательно, что в рассматриваемой молекуле совсем не происходит выравнивания длин связи, как следовало бы ожидать при частичной локализации π-электронов в центральной C—C связи. Рассмотренный пример указывает на несостоятельность теории мезомерии-резонанса, согласно которой в системах с чередующимися кратными связями действует мезомерный (конъюгационный) эффект (статический эффект $\pi\pi$-сопряжения), вызывающий укорочение ординарных связей и соответствующее удлинение кратных связей. В действительности, как это видно из рассмотрения нитрила ацетиленкарбоновой кислоты, в молекуле с чередующимися кратными связями имеет место *только сокращение ординарной связи*, что вызывается, как и в случае метилацетилена, уменьшением ковалентного радиуса углерода в *sp*-состоянии до 0,69 Å.

Для определения ковалентного радиуса углерода тригональной гибридизации (sp^2) следует обратиться к рассмотрению бензонитрила [19]. В этом соединении углерод-углеродная связь кольца (при условии, что связь $C\equiv N$, как и в других соединениях, равна 1,158 Å) равна 1,402 Å, очень мало отличаясь от длины (1,40 Å) в другом монозамещенном бензоле — фторбензоле [20], а длина ординарной связи между бензольным кольцом и нитрильной группой равна 1,419 Å. Вычитанием ковалентного радиуса углерода в *sp*-состоянии из длины связи находится ковалентный радиус углерода в sp^2-состоянии; он оказывается равным 0,729 Å или, округленно, 0,73 Å.

Отсутствие выравнивания связей в молекулах с чередующимися кратными связями, доказываемое точными радиоспектроскопическими данными, подтверждается всеми рентгенографическими и электронографическими исследованиями подобных веществ (табл. 2). Длина орди-

Таблица 2

Соединение	Сумма ковалентных радиусов углерода в Å				Длины кратных связей в Å			Ссылка на литературу
	—C—C≡ 1,46	=C—C= 1,46	=C—C≡ 1,42	≡C—C≡ 1,38	$H_2C=CH_2$ 1,337	HC≡CH 1,207	HC≡N 1,158	
	Опытные данные							
$CH_2=CH-C=CH_2$	—	1,48	—	—	1,337	—	—	[22]
$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$	—	1,45	—	—	1,33	—	—	[24]
$C_6H_5-C\ \ C-C_6H_5$	—	—	1,40	—	—	1,19	—	[25]
$HC\equiv C-C\equiv CH$	—	—	—	1,36	—	1,19	—	[1]
$H_3C-C\equiv C-C\equiv CH$	1,459	—	—	1,366	—	1,212	—	[26]
$H_3C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$	1,47	—	—	1,38	—	1,20	—	[1]
$H_3C-C\equiv C-C\equiv C-C\equiv C-CH_3$	1,46	—	—	1,38	—	1,195	—	[27]
$N\equiv C-C\equiv N$	—	—	—	1,37	—	—	1,16	[1]

нарных связей в молекулах, приведенных в табл. 2, совпадает или близка к сумме ковалентных радиусов углерода в соответствующих валентных состояниях, а кратные связи в них очень мало отличаются от длин связей в «нерезонирующих» молекулах этилена, ацетилена и синильной кислоты.

Средняя связь в бутадиене, образованная двумя атомами углерода тригональной гибридизации, должна равняться 1,46 Å, что согласуется с электронографическими измерениями Шомахера и Паулинга [21]. В недавно появившейся работе [22] по исследованию бутадиена приводится для C—C связи значение 1,483 Å (требующее, вероятно, уточнения), а для C=C связи — 1,337 Å, тогда как длина двойной связи в этилене по последним данным равняется 1,337 Å [8] или 1,334 Å [23]. Таким образом, двойная связь в бутадиене равна по длине двойной связи в этилене или только очень немного от нее отличается.

Из рассмотрения экспериментального материала по межатомным расстояниям вытекает, что открытые системы с чередующимися кратными связями принципиально отличаются от циклических плоскостных систем, где движение π-электронов в поле всех ядер обуславливает равенство всех C—C связей, как это имеет место в бензоле, или незначительные отклонения от длины C—C связи в бензоле, как это наблюдается в конденсированных ароматических углеводородах. Квантово-механические расчеты различных характеристик молекул с чередующимися кратными связями (энергий резонанса, межатомных расстояний) основаны на предположении, что π-электроны в таких молекулах обобществлены. Поскольку, как это показывает опыт, делокализация π-электронов в открытых системах с чередующимися кратными связями в основном (невозбужденном) состоянии не наблюдается, то квантово-механические расчеты характеристик подобных молекул в принципе ошибочны.

В соответствии с различной гибридизацией орбит атомов углерода σ-связи между ними должны существовать в виде следующих 6 типов, длины которых определяются суммой соответствующих ковалентных радиусов углерода

$$>C—C< \quad \sigma_{sp^3,\ sp^3} \quad 0,77+0,77=1,54\ Å$$

$$>C—C= \quad \sigma_{sp^3,\ sp^2} \quad 0,77+0,73=1,50\ Å$$

$$>C—C\equiv \quad \sigma_{sp^3,\ sp} \quad 0,77+0,69=1,46\ Å$$

$$=C—C= \quad \sigma_{sp^2,\ sp^2} \quad 0,73+0,73=1,46\ Å$$

$$=C—C\equiv \quad \sigma_{sp^2,\ sp} \quad 0,73+0,69=1,42\ Å$$

$$\equiv C—C\equiv \quad \sigma_{sp,\ sp} \quad 0,69+0,69=1,38\ Å$$

Различного типа σ-связи сокращаются, когда между углеродными атомами дополнительно возникает π-связь. Зависимость между длиной $\sigma_{sp^2,\ sp^2}$-связи и количеством π-электронов, локализованных в данной связи, передается кривой Паулинга на участке от этилена до графита. Так, $\sigma_{sp^2\ sp^2}$-связь в этилене, в которой локализовано 2π-электрона, сокращается до 1,337 Å, в бензоле, при локализации 1π-электрона в связи, сокращение осуществляется соответственно до 1,397 Å. В ацетилене $\sigma_{sp,\ sp}$ -связь (1,38 Å) под влиянием 4π-электронов сокращается до 1,207 Å.

Батуев [28], обсуждая вопрос о сопряжении в бутадиене, оценивает изменения межатомных расстояний по колебательным частотам связей; он приходит к заключению, что в сопряженных системах, вопреки

теории мезомерии, не происходит выравнивания связей, а все связи — как ординарные, так и кратные — сокращаются. По поводу указанного подхода к оценке изменений межатомных расстояний следует заметить следующее. Поскольку изменения колебательных частот определенного типа связей зависят не только от взаимного влияния электронных оболочек, но и от изменения механической картины колебания, постольку выводы о сокращении или удлинении связей на основании изменений характеристических частот не являются однозначными. Так, механическими причинами вызвано понижение на 12 $см^{-1}$ колебательной частоты двойной связи в дейтерийэтилене; тройная связь в метилацетилене не отличается по длине от тройной связи в ацетилене, тогда как колебательная частота в первом соединении равна 2125 $см^{-1}$, а в ацетилене — 1965 $см^{-1}$. Констатируя отсутствие выравнивания связей в молекулах с чередующимися кратными связями, Батуев не дает физически обоснованного объяснения значительному сокращению ординарных связей, расположенных между кратными связями.

Рассматривая свойства органических молекул, Буровой [29] приходит к выводу, что теория мезомерии или резонанса находится в противоречии с фактами. Основное положение этой теории — существование нелокализованных электронов — экспериментально не подтверждается.

Атомы углерода в различных валентных состояниях должны обладать различной электроотрицательностью. Из соотношения Горди [30] $x = 0{,}31\left(\frac{n+1}{r}\right) + 0{,}5$, устанавливающего зависимость электроотрицательности элемента от числа валентных электронов и ковалентного радиуса, находим, что электроотрицательность углерода тригональной гибридизации равна 2,62, а углерода линейной гибридизации — 2,75.

Повышенная электроотрицательность углерода в sp^2- и sp-состояниях по сравнению с sp^3-состоянием (2,5) является главным фактором, вызывающим уменьшение дипольных моментов функциональных производных непредельных и ароматических углеводородов по сравнению с производными предельных углеводородов. Для интерпретации опытных данных по дипольным моментам органических соединений не требуется привлечения представлений о мезомерном эффекте галоидов и других элементов с неподеленными парами электронов.

ВЫВОДЫ

1. Ковалентные радиусы углерода в sp^2- и sp-состояниях соответственно равны 0,73 и 0,69 Å.

2. Гиперконъюгация первого порядка (σ, π-сопряжение) как явление не существует. Укорочение ординарной углерод-углеродной связи, примыкающей к кратной, вызывается не смещением электронов гиперконъюгационным (резонансно-мезомерным) механизмом, а обусловлено орбитальным эффектом — уменьшением ковалентных радиусов углерода при увеличении веса s-типа связывающих орбит.

3. В молекулах с чередующимися кратными связями делокализация π-электронов, выравнивание длин связей не имеет места. В таких молекулах не проявляется постулируемый теорией резонанса-мезомерии мезомерный (конъюгационный) эффект (статический эффект π,π-сопряжения). Наблюдаемое в молекулах с чередующимися кратными связями сокращение ординарных связей обусловлено орбитальным эффектом.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Pauling, H. Springall, K. Palmer, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 927 (1939).
2. М. Ф. Мамотенко, Сб. работ по физической химии 1947, 5.
3. L. Pauling. The Nature of the Chemical Bond. **1944**, N. Y., 215.
4. C. Coulson, V. Henri, Memorial Volume, Desoer Liege, 1948, 15.
5. В. М. Татевский, Вестн. Моск. ун-та, № 10, 53 (1950).
6. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах МГУ, 1953, стр. 102, 193.
7. C. Ingold, Structure and Mechanism in organic chemistry, **1953**, N. Y., стр. 142.
8. H. Allen, E. Plyler, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2673 (1958).
9. G. Herzberg, Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, N. Y., 1945.
10. A. Langseth, B. Stoicheff, Canada, Journ. Phys. **34**, 350, 1956.
11. R. Trambarulo, W. Gordy, J. Chem. Phys. **18**, 1613 (1950).
12. C. Costain, J. Chem. Phys. **23**, 2037 (1955).
13. M. Kessler, H. Ring, R. Trambarulo, W. Gordy, Phys. Rev. **79**, 54 (1950).
14. J. Sheridan, W. Gordy, J. Chem. Phys. **20**, 591 (1952).
15. J. Simmons, W. Anderson, W. Gordy, Phys. Rev. **77**, 77 (1950).
16. М. И. Батуев, Ж. общ. химии **26**, 1888 (1956).
17. N. Muller, D. Pritchard, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3483 (1958).
18. A. Westenberg, E. Wilson, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 199 (1950).
19. D. Lide, J. Chem. Phys. **22**, 1577 (1954).
20. K. McCalloh, G. Pollnow, J. Chem. Phys. **22**, 1144 (1954).
21. V. Schomaker, L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 1760 (1939).
22. A. Almenningen, A. Bastiansen, B. Trettenberg, Acta chemica scand. **13**, 1221 (1958).
23. L. Bertell, R. Bonhom, J. Chem. Phys. **27**, 1414 (1957).
24. J. Robertson, J. Woodward, Proc. Roy. Soc. A. **162**, 568 (1937).
25. J. Robertson, J. Woodward, Proc. Roy. Soc. A. **164**, 436 (1938).
26. G. Heath, L. Thomas, Sherrard, J. Sheridan, Disc. Faraday Soc. N 19, 38 (1953).
27. G. Jeffrey, J. Rollett, Nature **160**, 475 (1950).
28. М. И. Батуев, Ж. общ. химии **28**, 2903 (1958).
29. A. Buraway, V. Henri, Memorial Volume, Desoer, Liege, 1948, стр. 73.
30. W. Gordy, Phys Rev. **62**, 604 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и Т. А. КОСТ

ДЕЙСТВИЕ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ НА СОЕДИНЕНИЯ ТИПА $[Cl(CH_2)_nCCl=]_2$

Реакция каталитической «гидродимеризации» α,α,α,ω-тетрахлоралканов, текущая по схеме [1, 2]

$$Cl(CH_2)_nCCl_3 \xrightarrow[\text{катализатор}]{H_2} [Cl(CH_2)_nCCl_2-]_2$$

представляет интерес для получения длинноцепных молекул. В частности, используя эту реакцию, удалось получить, например дикарбоновую кислоту нормального строения, содержащую 16 атомов углерода в цепи [2], ω-оксикарбоновую кислоту, содержащую 15 атомов углерода в цепи [3], и некоторые другие соединения. Авторами данной статьи [4] было показано, что соединения типа $[Cl(CH_2)_nCCl_2-]_2$, где n — четное число, вступают в обменные реакции с нуклеофильными реагентами, замещая один или оба концевых атома хлора, во всех случаях, кроме соединения, для которого $n=2$. Гексахлоргексан строения $(ClCH_2CH_2CCl_2-)_2$ подобно 1,1,1,3-тетрахлопропану (гидромеризацией которого он синтезируется) не вступает в обменные реакции с нуклеофильными реагентами в обычных условиях.

В настоящем сообщении мы описываем действие нуклеофильных реагентов на соединения строения $[Cl(CH_2)_nCCl=]_2$, получающиеся как при непосредственном каталитическом гидрировании α,α,α,ω-тетрахлоралканов [1, 2], так и при действии цинка на соединения типа $[Cl(CH_2)_nCCl_2-]_2$. При этом получены как α,ω-дизамещенные дихлоралкены, так и монозамещенные трихлоралкены. В отличие от предельного 1,3,3,4,4,6-гексахлоргексана непредельный 1,3,4,6-тетрахлоргексен-3 вступает в обменные реакции с нуклеофильными реагентами, хотя и труднее, чем высшие соединения этого типа. Кроме того, мы осуществили гидродимеризацию 1,1,1,9-тетрахлорнонана; исходя из 1,9,9,10,10,18-гексахлороктадекана, нами получены некоторые соединения, содержащие 18 и 20 атомов углерода в цепи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,6-бис-Диэтиламино-3,4-дихлоргексен-3. Раствор 11,0 *г* (0,05 *М*) 1,3,4,6-тетрахлоргексена-3 и 29,0 *г* (0,04 *М*) диэтиламина в 50 *мл* этилового спирта нагрет в стальной пробирке при 100° в течение 6 час. Реакционная смесь разбавлена трехкратным количеством воды, подкислена соляной кислотой и экстрагирована хлороформом. После отделения нейтральных продуктов водный раствор доведен до щелочной реакции и экстрагирован хлороформом. Получено 5 *г* вещества; выход 34,4% от теорет. Найдено *MR* 84,425 вычислено *MR* 83,99. Найдено: N 9,69; 9,67%. $C_{14}H_{28}Cl_2N_2$. Вычислено: N 9,49%.

1-Ацетокси-3,4,6-трихлоргексен-3. Раствор 12,5 *г* (0,05 *М*) 1,3,4-6-тетрахлоргексена-3 и 23,0 *г* (0,23 *М*) прокаленного уксуснокислого калия в 50 *мл* ледяной уксусной кислоты кипятился в течение 18 час. Отогнана уксусная кислота, остаток обработан водой и экстрагирован хлороформом. После отгонки растворителя и сушки над сернокислым натрием получено 5,9 *г* вещества; выход 42,2% от теорет.; т. кип. 107° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 1,2922. Найдено *MR* 55,23; вычислено *MR* 54,99. Найдено: С 39,30; 39,22: Н 4,07; 4,18%. $C_8H_{11}Cl_3O_2$. Вычислено: С 39,13; Н 4,31%.

Двуйодистый 5,6-дихлордецен-5-бис-1,10-триэтиламмоний. В автоклавную пробирку, емкостью 0,5 *л*, загружено 10,0 *г* (0,04 *М*) 1,5,6,10-тетрахлордецена-5 и 20,8 *г* (0,2 *М*) диэтиламина в 50 *мл* этилового спирта. Автоклав нагрет в течение 12 час. на кипящей водяной бане. Реакционная смесь обработана трехкратным количеством воды и подкислена соляной кислотой. После экстракции нейтральных продуктов, реакционная смесь обработана щелочью и экстрагирована хлороформом. Получено 10 *г* вещества с т. кип. 176—178° (4 *мм*); выход 62,0% от теорет.; 3,5 *г* (0,009 *М*) полученного 1,10-диэтиламино-5,6-дихлордецена-5 и 6,2 *г* (0,4 *М*) йодистого этила в 20 *мл* этилового спирта нагреты при 90° в течение 12 час. После отгонки этилового спирта остаток перекристаллизован из горячего спирта. Получено 3,0 *г* вещества; выход 48,3% от теорет.; т. пл. 233,5—234°. Найдено: С 39,65; 39,64; Н 6,80; 6,89%; сумма галоидов 48,72; 48,35; N 4,12; 4,33% $C_{22}H_{46}Cl_2J_2N_2$. Вычислено: С 39,85; Н 6,99, сумма галоидов 49,00; N 4,22%.

1,10-Диэтокси-5,6-дихлордецен-5. К раствору этилата натрия (0,21 *М*), приготовленному из 5,0 *г* металлического натрия в 85 *мл* абсолютного этилового спирта, добавлена небольшими порциями 27,8 *г* (0,1 *М*) 1,5,6,10-тетрахлордецена-5. Реакционная смесь нагрета в течение 6 час. при 120°. Получено 26,2 *г* вещества: выход 88,2% от теорет.; т. кип. 145° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4750; d_4^{20} 1,0511. Найдено *MR* 79,35; вычислено *MR* 79,40. Найдено: С 56,63; 56,54; Н 7,91; 8,20%. $C_{14}H_{26}Cl_2O_2$. Вычислено С 56,56; Н 8,82%.

1-Ацетокси-5,6,10-трихлордецен-5. Раствор 15,0 *г* (0,05 *М*) 1,5,6,10-тетрахлордецена-5, 21,0 *г* (0,2 *М*) прокаленного уксуснокислого калия и 0,1 *г* йодистого калия в 100 *мл* ледяной уксусной кислоты был нагрет при 140° в течение 40 час. Отогнана уксусная кислота, остаток обработан трехкратным количеством воды и экстрагирован хлороформом. После сушки над сернокислым натрием и отгонки растворителя получено 10,1 *г* вещества; выход 60,0% от теорет.; т. кип. 146° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,1844. Найдено *MR* 73,40; вычислено *MR* 73,40. Найдено: С 48,06; 48,00; Н 6,31; 6,31%. $C_{12}H_{19}Cl_3O_2$. Вычислено; С 47,78; Н 6,34%.

1,14-Диэтокси-7,8-дихлортетрадецен-7. 3 *г* (0,13 *М*) металлического натрия в 50 *мл* абсолютного этилового спирта и 16,7 *г* (0,07 *М*) 1,7,8,14-тетрахлортетрадецена-7 нагреты при кипении в течение 6 час. Получено 15,1 *г* вещества; выход 86,2% от теорет.; т. кип. 168—170° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4699; d_4^{20} 1,0052. Найдено *MR* 98,07; вычислено *MR* 97,88. Найдено: С 61,06; 61,06; Н 9,66; 9,61%. $C_{18}H_{34}Cl_2O_2$. Вычислено: С 61,18; Н 9,70%.

1,14-Диэтиламино-6,7-дихлортетрадецен-7. В автоклавную пробирку, емкостью 0,5 *л*, загружено 15,0 *г* (0,05 *М*) 1,7,8,14-тетрахлортетрадецена-7 и 13 *мл* (0,13 *М*) диэтиламина в 50 *мл* этилового спирта. Автоклав нагрет в течение 5 час. на кипящей водяной бане. Реакционная смесь обработана водой и подкислена соляной кислотой. После экстракции нейтральных продуктов реакционная смесь обработана щелочью и экстрагирована хлороформом. Получено 9,0 *г* вещества; выход 50,0% от теорет.; т. кип. 202° (1 *мм*). Основание представляет собой сильно вязкую жидкость. Найдено: С 64,45; Н 10,62; Cl 17,96; N 6,92%. $C_{22}H_{44}Cl_2N_2$. Вычислено: С 64,84; Н 10,88; Cl 17,40; N 6,87%.

Гидрирование 1,1,1,9-тетрахлорнонана. К предварительно восстановленной окиси палладия (6 *г* $Pd/BaSO_4$, 5%-ный) в 50 *мл* метанола, содержащего 2 *мл* ледяной уксусной кислоты, добавлен раствор 6,8 *г* (0,4 *М*) аммиака в 110 *мл* метанола и 106 *г* (0,4 *М*) 1,1,1,9-тетрахлорнонана. Гидрирование проводилось в стеклянной утке при атмосферном давлении. Через 10 час. поглощение водорода прекратилось. Всего поглотилось 4,5 *л* водорода. Катализатор отфильтрован, промыт водой и хлороформом; хлороформный слой высушен над хлористым кальцием. После отгонки хлороформа получено 47,5 *г* 1,9,9,10,10,18-гексахлороктадекана, т. пл. 55,5—56° (из смеси спирта и ацетона). Выход 51,7% от теорет. Найдено: С 46,56; 46,88; Н 6,96; 7,05; Cl 46,70%. $C_{18}H_{32}Cl_6$. Вычислено: С 46,88; Н 6,99; Cl 46,13%. Кроме того, выделено 10 *г* хлористого н.нонила с т. кип. 55—56° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4369; d_4^{20} 0,8785. Найдено *MR* 48,25; вычислено *MR* 48,63. Найдено: С 66,42; 66,50; Н 11,43; 11,44; Cl 22,61; 22,38%. $C_9H_{19}Cl$. Вычислено: С 66,43; Н 11,77; Cl 21,79%. Литературные данные для хлористого нонила [5]: т. кип. 76° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 0,8803.

1,9,10,18-Тетрахлороктадецен-9. К 6 *г* (0,09 *М*) цинковой пыли в 100 *мл* абсолютного спирта (цинк активирован нагреванием с 0,2 *мл* ледяной уксусной кислоты и 0,2 *мл* бромистоводородной кислоты) постепенно добавлено при перемешивании 22,6 *г* (0,05 *М*) 1,9,9,10,10,18-гексахлороктадекана. Реакция протекала со слабым разогреванием. После нагревания в течение 4 час. при 100° смесь охлаждена, отфильтрован избыток цинка, фильтрат подкислен разбавленной соляной кислотой, обработан водой и экстрагирован хлороформом. После перегонки в вакууме получено 15,8 *г* вещества; выход 85% от теорет.; т. кип. 190—191° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4935; d_4^{20} 1,0916; найдено *MR* 104,27; вычислено *MR* 104,26. Найдено: С 55,46; 55,34; Н 8,20; 8,19; Cl 36,45; 36,48%. $C_{18}H_{32}Cl_4$. Вычислено: С 55,39; Н 8,26; Cl 36,33%.

9,10-Дихлороктадецен-9-дикарбоновая-1,18 кислота. К 10 *г* (0,025 *М*) тетрахлороктадецена в 70 *мл* этилцеллозольва добавлен раствор 4,9 *г* (0,1 *М*) цианистого натрия и 0,1 *г* йодистого калия в 10 *мл* воды. Реакционная смесь нагрета при 120° в течение 6 час. Отогнан этилцеллозольв, смесь обработана водой и экстрагирована хлороформом. После отгонки хлороформа получено 8,5 *г* вещества; т. кип. 234° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4880; d_4^{20} 1,0374; выход 89,4% от теорет. Найдено *MR* 103,27; $C_{20}H_{32}Cl_2O_2$. Вычислено *MR* 102,91.

Полученное вещество подвергнуто гидролизу кипячением с 25 *мл* ледяной уксусной и 25 *мл* концентрированной соляной кислоты в течение 5 час. При обработке реакционной смеси водой выпал осадок 6,5 *г*, который был перекристаллизован из н.гептана; т. пл. 84°; выход 71,0% от теорет. Найдено: С 58,35; 58,21; Н 8,36; 8,17%. $C_{20}H_{32}Cl_2O_4$. Вычислено: С 58,68; Н 8,37%.

1-Окси-9, 10, 18-трихлороктадецен-9. К раствору 10 *г* (0,025 *М*) 1, 9, 10, 18-тетрахлороктадецена-9 в 70 *мл* ледяной уксусной кислоты добавлено 10 *г* (0,1 *М*) прокаленного уксуснокислого калия и 0,1 *г* йодистого калия. Реакционная смесь нагрета при 120° в течение 24 час. Уксусная кислота отогнана, остаток обработан водой и экстрагирован хлороформом. Получено 9,0 *г* вещества с т. кип. 214° (1,5 *мм*); 5,0 *г* вещества подвергнуты алкоголизу кипячением с 50 *мл* метанола и 0,5 *мл* концентрированной соляной кислоты в течение 6 час. После отгонки метанола и повторения операции с 25 *мл* метанола и 0,25 *мл* концентрированной HCl реакционная смесь обработана водой и экстрагирована хлороформом. Получено 3,95 *г* вещества с т. кип. 202° (2 *мм*); выход 82% от теорет.; n_D^{20} 1,4941; d_4^{20} 1,0708. Найдено *MR* 101,08; вычислено *MR* 100,98. Найдено: С 57,65; 57,86; Н 8,70; 8,78%. $C_{18}H_{33}Cl_3O$. Вычислено: С 58,14; Н 8,94%.

ВЫВОДЫ

1. Гидрированием 1,1,1,9-тетрахлорнонана на палладии синтезирован 1,9,9,10,10,18-гексахлороктадекан. Действием цинка на гексахлорид получен 1,9,10,18-тетрахлороктадецен-9.

2. Действием нуклеофильных реагентов на соединения типа $Cl(CH_2)_n CCl$ получены соединения $X(CH_2)_n CCl{=}CCl(CH_2)_n Cl$ ($n{=}2,4,8$) и $X(CH_2)_n CCl{=}CCl(CH_2)_n X$ ($n{=}4,6$) $X = CH_3COO$, OH, $(C_2H_5)_2N$, CN, COOH, $(C_2H_5)_3NJ$.

3. 1,3,4,6-Тетрахлоргексен-3, в отличие от предельного 1,3,3,4,4,6-гексахлоргексана и от 1,1,1,3-тетрахлорпропана, вступает в реакции обмена с нуклеофильными реагентами, однако эти реакции текут труднее, чем с высшими тетрахлоралкенами.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
17.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Англ. пат. 652768; Chem. Abstrs. **46**, 1577 с (1952).
2. А. Н. Несмеянов, Л. И. Захаркин и Т. А. Кост, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 657.
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин и Т. А. Кост, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 211.
4. Р. Х. Фрейдлина и Т. А. Кост, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 644.
5. В. А. Некрасов, Докл. АН СССР **88**, 73 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Л. И. ЗАХАРКИН и *В. В. ГАВРИЛЕНКО*

ДЕЙСТВИЕ СЕРЫ, СЕЛЕНА И ХЛОРИДОВ СЕРЫ НА АЛЮМИНИЙТРИАЛКИЛЫ

В продолжение исследования реакций алюминийорганических соединений * в настоящей работе изучено действие серы, селена и хлоридов серы на алюминийтриалкилы. Взаимодействие магнийорганических соединений с серой в зависимости от условий проведения опыта и соотношения реагентов приводит к меркаптанам, дисульфидам и полисульфидам. Вуйтс [2—4] объясняет образование меркаптанов и дисульфидов следующими схемами:

$$RMgX + S \longrightarrow RSMgX \xrightarrow{H_2O} RSH,$$

$$2RSMgX + S \longrightarrow R_2S_2 + S(MgX)_2,$$

а наблюдавшееся образование сульфида в случае фенилмагнийбромида объясняет вторичной реакцией

$$R_2S_2 + RMgX \longrightarrow R_2S + RSMgX.$$

Реакция алюминийтриалкилов с серой изучалась нами на примере триэтил-, триизобутил- и трипропилалюминия в отсутствие растворителей. Существенное влияние на течение реакции и выход конечных продуктов оказывает соотношение реагентов. Взаимодействие одного *г*-атома серы с одним молем триалкилалюминия протекает однозначно по схеме:

$$R_3Al + S \longrightarrow R_2AlSR \xrightarrow{H_2O} RSH,$$

где $R = C_2H_5$, $n\text{-}C_3H_7$, $i\text{-}C_4H_9$. Присоединение серы происходит при температуре 40—60°. Полученные R_2AlSR ($R = C_2H_5$, $i\text{-}C_4H_9$) перегоняются в вакууме без разложения и при действии воды дают соответствующий меркаптан. При соотношении два *г*-атома серы на моль триалкилалюминия вторая половина взятого в реакцию количества серы присоединяется лишь при температуре 90—100°. Реакция протекает сложно и приводит к смеси продуктов. Второй атом серы не реагирует аналогично первому атому серы, т. е. реакция не приводит к образованию $RAl(SR)_2$. При разгонке реакционной смеси (на примере триэтил- и триизобутилалюминия) получены соответствующие сульфид R_2S, дисульфид R_2S_2, диалкилтиоалкилалюминий R_2AlSR и неперегоняющийся твердый остаток, который при обработке разбавленной соляной кислотой выделяет углеводород (этан или изобутан) и серово-

---

* Предыдущее сообщение, см. [1].

дород. Разложение реакционной смеси водой дает меркаптан, сульфид, дисульфид, сероводород и углеводород (сера не выделяется). Основным продуктом реакции является сульфид. Таким образом, взаимодействие триалкилалюминия с двумя атомами серы протекает по следующей схеме:

$$R_3Al + 2S \longrightarrow RSR + RSSR + R_2AlSR + R_nAl_mS_q$$

$$\downarrow H_2O \qquad \downarrow H_2O$$

$$R = C_2H_5, \quad i\text{-}C_4H_9 \qquad 2RH + RSH \quad nRH + qH_2S$$

Механизм образования при этой реакции сульфида и дисульфида не совсем ясен. Предполагая, что реакция течет ступенчато через промежуточное образование R_2AlSR, было исследовано действие серы на это соединение ($R = i\text{-}C_4H_9$). Оказалось, что при соотношении R_2AlSR к сере, равным 2 : 1, половина взятого количества R_2AlSR возвращается из реакции неизмененной, т. е. реакция не протекает по уравнению, аналогичному приводимому Вуйтсом для магнийорганических соединений

$$2RSAlR_2 + S \not\longrightarrow R_2S_2 + R_2Al-S-AlR_2$$

Продуктами реакции в этом случае являются сульфид и дисульфид. Действие одного *г*-атома серы на моль R_2AlSR дает тот же результат, что и действие двух *г*-атомов серы на моль R_3Al; при этом некоторое количество R_2AlSR возвращается обратно

$$RSAlR_2 + S \longrightarrow RSR + RSSR + R_nAl_mSq$$

Твердый неперегоняющийся остаток $R_n Al_m S_q$ при разложении разбавленной соляной кислотой выделяет только изобутан и сероводород. Выделение серы не происходит, что говорит об отсутствии в нем Al—S—S—Al связей. Из количеств полученных сульфида и дисульфида следует, что они в известной мере образуются и за счет вовлечения в реакцию части оставшихся Al—C связей (в реакцию вступает более $^2/_3$ одной из двух Al—C связей в R_2AlSR).

Нам представляется вероятным, что взаимодействие серы с R_2AlSR протекает через образование дитиопроизводного R_2AlSSR, которое далее превращается в дисульфид

$$R_2AlSR + S \longrightarrow R_2AlSSR \longrightarrow R_2S_2 + R_nAl_mS_q$$

В известной мере подтверждением этого предположения может служить изученная нами реакция изобутилмеркаптида натрия с серой. При прибавлении одного *г*-атома серы к раствору моля изобутилмеркаптида натрия в абсолютном спирте происходит быстрое растворение серы, при последующем нагревании выпадает Na_2S_2 и образуется дисульфид с количественным выходом. При проведении реакции с половинным количеством серы только половина меркаптида вступает в реакцию. Реакция, по-видимому, протекает через дитиопроизводное по схеме

$$2i\text{-}C_4H_9SNa + 2S \longrightarrow 2i\text{-}C_4H_9SSNa \longrightarrow (i\text{-}C_4H_9)_2S_2 + Na_2S_2$$

Относительно образования сульфида при взаимодействии серы с алюминийтриалкилом можно высказать следующие соображения. Хотя нами найдено, что R_3Al реагирует с дисульфидами по схеме

$$R_3Al + R_2S_2 \longrightarrow R_2S + R_2AlSR,$$

где $R=i\text{-}C_4H_9$. Эта реакция при взаимодействии серы с алюминийтриалкилом не может иметь места, так как из вышеприведенных данных следует, что сульфид образуется при действии серы на $RSAlR_2$ и что после действия первого атома серы в реакционной массе не находится триалкилалюминия. В исследуемых условиях (температура 110—120°) реакция между дисульфидом и R_2AlSR, могущая привести к образованию сульфида, например, по схеме

$$R_2AlSR + R_2S_2 \longrightarrow R_2S + RAl(SR)_2,$$

не происходит. Только при продолжительном нагревании при более высокой температуре (140—160°) образуется незначительное количество сульфида ($R=i\text{-}C_4H_9$).

При взаимодействии серы с R_3Al в соотношении 3 : 1 после разложения реакционной массы были получены сульфид, дисульфид, трисульфид, углеводород и сероводород. Меркаптан при этом не был обнаружен. Следовательно, реакция в этом случае протекает по схеме

$$R_3Al + 3S \longrightarrow R_2S + R_2S_2 + R_2S_3 + R_nAl_mS_q, \quad R_nAl_mS_q \xrightarrow{H_2O} nRH + qH_2S$$

где $R=i\text{-}C_4H_9$.

Из количества выделенных сульфида, дисульфида и трисульфида следует, что в реакции принимает участие более двух Al—C связей в R_3Al. Взаимодействие селена с алюминийтриалкилами изучено на примере триэтил- и триизобутилалюминия. Селен начинает заметно реагировать с алюминийтриалкилами при температуре ~70—80°. Второй и третий атомы селена могут быть присоединены лишь при температуре 140—150°. Продукты реакции одного г-атома селена с одним молем триэтил- или триизобутилалюминия после разложения водой давали только соответствующий селенол, селеноводород и углеводород, т. е. реакция проходит по схеме

$$R_3Al + Se \longrightarrow R_2AlSeR \xrightarrow{H_2O} 2RH + RSeH,$$

где $R=C_2H_5$; $i\text{-}C_4H_9$.

При отношении селена к триалкилалюминию, равном 2 : 1, наряду с селенолами были выделены соответствующие селениды и диселениды, причем, в отличие от серы, основным продуктом реакции является селенид:

$$R_3Al + 2Se \xrightarrow[H_2O]{\Delta} RSeH + R_2Se + R_2Se_2 + RH,$$

где $R=C_2H_5$, $i\text{-}C_4H_9$.

Наконец, при отношении селена к триалкилалюминию, равном 3 : 1, основным продуктом реакции является диселенид; образуется также селенол и селенид.

Реакция алюминийтриалкилов с хлоридами серы изучалась нами на примере триизобутилалюминия. Хлориды серы очень энергично реагируют с R_3Al даже в растворе гептана и при этом выделяется много серы. Реакцию гладко можно проводить в эфирном растворе триизобутилалюминия при температуре от —30 до 20°, причем в начале прибавления хлоридов серы поддерживается минимальная температура. При взаимодействии хлористой серы с триизобутилалюминием в указанных

условиях при соотношении, равном 1 : 1,5, после разложения реакционной смеси были выделены приблизительно в равных количествах диизобутилсульфид и диизобутилдисульфид, а при стехиометрическом соотношении реагентов, кроме того, получено немного соответствующего трисульфида

$$R_3Al + SCl_2 \longrightarrow R_2S + R_2S_2 + R_2S_3,$$

где $R = i\text{-}C_4H_9$.

При реакции полухлористой серы с небольшим (против стехиометрического) избытком триизобутилалюминия после разложения реакционной массы были выделены соответствующие сульфид, дисульфид, трисульфид и небольшое количество более высококипящей фракции:

$$R_3Al + S_2Cl_2 \longrightarrow R_2S + R_2S_2 + R_2S_3 + R_2S_x,$$

где $R = i\text{-}C_4H_9$.
Хлористый изобутил как при реакции с хлористой серой, так и с полухлористой серой ни в одном случае не был обнаружен.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие триизобутилалюминия с серой. 1. а) К 56 *г* (0,282 *М*) триизобутилалюминия в атмосфере чистого азота при энергичном перемешивании небольшими порциями прибавлено 9 *г* (0,281 *М*) серы. Температура за счет тепла реакции поднялась до 50—60° и поддерживалась на этом уровне в течение 1 часа. После прибавления всей серы смесь прогрета при 100° в течение 15 мин. Продукт реакции перегнан в вакууме. Получено 56 *г* (86% от теорет.) $i\text{-}C_4H_9SAl(i\text{-}C_4H_9)_2$ с т. кип. 155° (1 *мм*). Найдено: С 61,70; 61,71; Н 11,66; 11,80; S 13,38; 13,33%. $C_{12}H_{27}AlS$. Вычислено: С 62,56; Н 11,81; S 13,93%. 7,46 *г* $i\text{-}C_4H_9SAl(i\text{-}C_4H_9)_2$ разложено путем прибавления к раствору щелочи. Получено 2,75 *г* изобутилмеркаптана (94% от теорет.) с т. кип. 87—88°; n_D^{20} 1,4385; d_4^{20} 0,8348; найдено *MR* 28,38 вычислено *MR* 28,36. Литературные данные [5]: т. кип. 88°; n_D^{20} 1,4386; d_4^{20} 0,8357.

б) Из 24,5 *г* (0,124 *М*) триизобутилалюминия и 3,95 *г* (0,124 *М*) серы в аналогичных условиях проведения опыта, но с последующим разложением реакционной массы метиловым спиртом и соляной кислотой при 0—10°, было выделено 9,5 *г* изобутилмеркаптана (85% от теорет.).

2. а) К 34,5 *г* (0,174 *М*) триизобутилалюминия небольшими порциями при перемешивании добавлено 11,1 *г* (0,344 *М*) серы. Половина взятого количества серы реагировала с триизобутилалюминием при 50—60°, остальное количество — лишь при 90—120°. Вся операция проведена за 1 час и после этого при перемешивании смесь прогрета в течение 2 час. при температуре 120°. В результате разгонки смеси выделено 2,6 *г* диизобутилсульфида с т. кип. 62° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4485; d_4^{20} 0,8293; найдено *MR* 47,30; вычислено *MR* 47,06; литературные данные [6]: n_D^{20} 1,4468; d_4^{20} 0,8263. 11,5 *г* диизобутилдисульфида с т. кип. 91—92° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4870; d_4^{20} 0,9120; найдено *MR* 55,24; вычислено *MR* 54,98; литературные данные [6]: т. кип. 215°; n_D^{20} 1,4866; d_4^{20} 0,9090 и 7,5 *г* $(i\text{-}C_4H_9)_2AlS - C_4H_9$ с т. кип. 165—168° (3 *мм*), при разложении которого выделено 2,1 *г* изобутилмеркаптана. Неперегоняемый и неплавкий остаток 10,8 *г*, при разложении которого соляной кислотой выделен изобутан и сероводород.

б) Из 17,5 *г* (0,088 *М*) триизобутилалюминия и 5,6 *г* (0,175 *М*) серы аналогично предыдущему опыту, но с последующим разложением реакционного продукта водой и соляной кислотой и обычной обработки выделено после разгонки 1,5 *г* изобутилмеркаптана, 1,5 *г* диизобутилсульфида и 7 *г* диизобутилдисульфида.

3. Аналогично к 13,5 *г* (0,069 *М*) триизобутилалюминия добавлено 6,5 *г* (0,203 *М*) серы. В конце реакции температура кратковременно была поднята до 150°. После остывания продукт реакции представлял собой густую белую массу, которая была разложена разбавленной соляной кислотой при температуре ~10—15°. При разложении наблюдалось выделение изобутана и сероводорода. Выделено 11,5 *г* вещества, из которого после перегонки получено 4 *г* диизобутилсульфида, 2,8 *г* диизобутилдисульфида, 2 *г* диизобутилтрисульфида с т. кип. 78—80° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5255; d_4^{20} 1,0031; найдено *MR* 64,34; вычислено *MR* 64,52 и остаток (~3 *г*).

Взаимодействие трипропилалюминия с серой. 4,8 *г* (0,15 *М*) серы небольшими порциями добавлено к 23,6 *г* (0,15 *М*) трипропилалюминия при энергичном перемешивании. Температура за счет теплоты реакции поддерживалась ~40—50°. После обычной обработки выделено 8,1 *г* (71% от теорет.) пропилмеркаптана с т. кип. 67—68°; n_D^{20} 1,4363; d_4^{20} 0,8358; найдено *MR* 23,81; вычислено *MR* 23,74; литературные данные [5]; т. кип. 67°; n_D^{25} 1,4351; d_4^{25} 0,8357.

Взаимодействие триэтилалюминия с серой. К 30 *г* (0,263 *М*) триэтилалюминия небольшими порциями прибавлено 8,4 *г* (0,263 *М*) измельченной черенковой серы. До температуры 30° никакой заметной реакции не наблюдалось. Реакция проводилась при температуре 60—80° в течение 1,5 час. Реакционный продукт представляет собой жидкость, при перегонке которой выделено 32 *г* диэтилтиоэтилалюминия с т. кип. 104° (1 *мм*). Найдено: C 49,48; 49,71; H 10,39; 10,46; Al 18,44; 18,30%. $C_6H_{15}AlS$. Вычислено: C 49,32; H 10,27; Al 18,46%.

Взаимодействие диэтилтиоэтилалюминия с серой. К 12 *г* (0,08 *М*) диэтилтиоэтилалюминия при перемешивании и 100—110° добавлено 2,6 *г* (0,081 *М*) серы. После добавления всей серы смесь прогрета в течение 1 часа при 160—170°. Реакционный продукт — белая твердая масса, из которой при разгонке выделено 0,8 *г* диэтилсульфида с т. кип. 91—93°; n_D^{20} 1,4445; литературные данные [6]: т. кип. 92°; n_D^{20} 1,44235 [сульфон, полученный окислением этого вещества перекисью водорода в уксусной кислоте, имел т. пл. 70° (из эфира); литературные данные [7]: $(C_2H_5)_2SO_2$; т. пл. 72°]; 3 *г* диэтилдисульфида с т. кип. 152—153°; n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 0,9898; литературные данные [6]: температура кипения диэтилдисульфида 152°; n_D^{20} 1,50704; d_4^{20} 0,9920. Выделено также 2 *г* диэтилтиоэтилалюминия и неперегоняющийся твердый остаток, который при разложении сначала спиртом, а затем раствором соляной кислоты дает этан и сероводород.

Действие серы на диизобутилтиоизобутилалюминий. а) К 43,5 *г* (0,188 *М*) $i\text{-}C_4H_9SAl(i\text{-}C_4H_9)_2$ небольшими порциями при температуре 100—110° прибавлено 3 *г* (0,094 *М*) серы. Реакционная масса представляла собой густую белую жидкость. При перегонке получено 1 *г* изобутилсульфида с т. кип. 168—170°; 7,7 *г* диизобутилдисульфида с т. кип. 62—63° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4875; d_4^{20} 0,9120; 23,3 *г* $i\text{-}C_4H_9SAl(i\text{-}C_4H_9)_2$ с т. кип. 152—155° (1 *мм*). Твердый остаток (10,5 *г*) при разложении спиртом и соляной кислотой выделяет изобутан и сероводород.

б) Аналогично из 39,4 *г* (0,171 *М*) $i\text{-}C_4H_9SAl(i\text{-}C_4H_9)_2$ и 5,3 *г* (0,168 *М*) серы получено 2 *г* диизобутилсульфида, 14 *г* диизобутилди-

сульфида, 13,3 *г* i-$C_4H_9SAl(i$-$C_4H_9)_2$ и 12,8 *г* твердого, неперегоняющегося вещества, при разложении которого выделяется изобутан и сероводород.

Действие серы на изобутилмеркаптид натрия. а) К 7,55 *г* (0,0675 *М*) i-C_4H_9SNa, растворенного в 30 *мл* абсолютного спирта, прибавлено 2,16 *г* (0,0675 *М*) серы, которая легко растворилась при комнатной температуре. После отгонки спирта выделено 5,7 *г* (выход 94% от теорет.) диизобутилдисульфида с т. кип. 92° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4878. Неперегоняемый твердый остаток желтого цвета представлял собой Na_2S_2.

б) К 15,7 *г* (0,14 *М*) i-C_4H_9SNa, растворенному в 50 *мл* абсолютного спирта, добавлено небольшими порциями 2,24 *г* (0,07 *М*) серы, которая при комнатной температуре легко растворилась. При кипячении в течение 1 часа при температуре кипячения спирта выпал желтый осадок Na_2S_2. Спирт отогнан при температуре 77—78°. Из остатка при 90—95° (14 *мм*) выделено 5,6 *г* (90% от теорет.) диизобутилдисульфида с n_D^{20} 1,4872; d_4^{20} 0,9109. При этом никаких других фракций не оказалось. Твердый осадок представлял собой непрореагировавший i-C_4H_9SNa и Na_2S_2.

Взаимодействие триизобутилалюминия с диизобутилдисульфидом. К 13 *г* триизобутилалюминия при перемешивании в течение 20 мин. прибавлено 10,5 *г* диизобутилдисульфида, температура за счет тепла реакции поднялась до 55°. Смесь прогрета еще в течение часа при 140° и после этого перегнана в вакууме. Получено: 6,5 *г* диизобутилсульфида, 2 *г* диизобутилдисульфида, и 10,1 *г* диизобутилтиоизобутилалюминия, при разложении которого выделено 3,8 *г* изобутилмеркаптана.

Взаимодействие диизобутилтиоизобутилалюминия с диизобутилдисульфидом. 19 *г* i-$C_4H_9SAl(i$-$C_4H_9)_2$, перегнанных при 156—157 (2 *мм*), и 11,2 *г* диизобутилдисульфида с т. кип. 89—90° (12 *мм*) и n_D^{20} 1,4875 помещены вместе в колбочку с обратным холодильником, предварительно заполненную чистым азотом. Смесь прогревалась при 140—160° в течение 10 час. В результате разгонки выделено 0,5 *г* вещества с т. кип. 61—63° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4499 (для i-$(C_4H_9)_2S$ n_D^{20} 1,4466 [6], а также 10,2 *г* диизобутилдисульфида; 17,8 *г* диизобутилтиоизобутилалюминия и небольшое количество белого твердого остатка.

Взаимодействие триэтилалюминия с селеном. а) 10,2 *г* (0,129 *М*) селена, измельченного до ~100 меш, из колбочки через резиновую трубку небольшими порциями вносилось в триэтилалюминий [14,7 *г* (0,129 *М*)] при энергичном перемешивании. Заметная реакция обнаруживается лишь при температуре ~80°. Продукт реакции представляет собой слегка мутную жидкость, после осторожного разложения которой выделено 10 *г* (71% от теорет.) этилселенола с т. кип. 52—53°; n_D^{20} 1,4830; d_4^{20} 1,3380. Литературные данные [8]: т. кип. 53,5°; n_D^{24} 1,47715; d_4^{24} 1,3954. Найдено: С 21,78; 21,81; Н 5,82; 6,17%. $C_2H_{10}Se$. Вычислено: С 22,03; Н 5,54%. При разложении продукта реакции наряду с этаном отмечено выделение селенистого водорода .

б) Аналогично к 9 *г* (0,79 *М*) триэтилалюминия было прибавлено 12 *г* (0,152 *М*) селена. Первая половина селена прореагировала при 80° в течение одного часа. Оставшийся селен был присоединен при температуре 140—150° в течение 3 час. После разложения выделено 1,7 *г* этилселенола с т. кип. 52—54° и 5,4 *г* диэтилселенида с т. кип. 107—108°; n_D^{20} 1,4813; d_4^{20} 1,2144. Литературные данные [9]: т. кип. 108°; n_D^{02} 1,4768; d_4^{02} 1,230. Найдено: С 34,95; 35,21; Н 7,37; 7,41%. $C_4H_{10}Se$. Вычислено: С 35,04; Н 7,43%. При разложении продукта реакции водой происходило выделение большого количества селенистого водорода.

Взаимодействие селена с триизобутилалюминием. а) К 20 *г* (0,101 *М*) триизобутилалюминия медленно небольшими порциями прибавлено 7,9 *г*

(0,101 *М*) селена при 70—80° в течение 3 час. После добавления всего селена колба была прогрета при 150° и перемешана еще один час. По окончании реакции реакционная смесь представляла собой густую массу белого цвета. После разложения разбавленной соляной кислотой выделено 8,9 *г* изобутилселенола с т. кип. 103—104°; n_D^{20} 1,4735; d_4^{20} 1,2301. Найдено: С 35,17; Н 7,44%. $C_4H_{10}Se$. Вычислено: С 35,04; Н 7,43%. При разложении наряду с изобутаном отмечено выделение селенистого водорода.

б) К 20 *г* (0,101 *М*) триизобутилалюминия при непрерывном перемешивании небольшими порциями прибавлено 15,8 *г* (0,2 *М*) селена. Первая половина селена прореагировала при температуре 60—80°; остаток присоединен лишь при 120—140°. Вся реакция проведена в течение 4 час., при этом отмечено отщепление небольшого количества изобутилена. По остывании продукт реакции был суспендирован в 50 *мл* эфира и разложен при температуре ~10° медленным прибавлением разбавленной соляной кислоты. При этом отмечено выделение селенистого водорода. Выделено 13,5 *г* смеси продуктов реакции, при перегонке которой получено 5 *г* изобутилселенола с т. кип. 103—104°, 7 *г* диизобутилселенида с т. кип. 184—185°; 80—81° (25 *мм*); n_D^{20} 1,4706; d_4^{20} 1,0859. Найдено: С 49,32; 49,38; Н 8,22; 8,13%. $C_8H_{18}Se$. Вычислено: С 49,48; Н 9,34% и ~1,5 *г* вещества с т. кип. выше 190° (очевидно, диизобутилдиселенид).

в) К 15 *г* (0,075 *М*) триизобутилалюминия в аналогичных условиях добавлено 17,3 *г* (0,22 *М*) селена. При этом последние $^2/_3$ взятого количества селена присоединены лишь при 140—150°. Вся реакция проведена за 4 часа. Продукт реакции представлял собой твердую белую массу и был разложен раствором серной кислоты (25%) при нагревании до 100°. Отмечено выделение большого количества селенистого водорода. Вес сырого продукта 18 *г*. После перегонки получено 1,3 *г* изобутилселенола с т. кип. 103—105°, 2,6 *г* диизобутилселенида с т. кип. 80—81° (25 *мм*), 11 *г* диизобутилдиселенида (оранжевая жидкость) с т. кип. 134—135° (25 *мм*); n_D^{20} 1,5351; d_4^{20} 1,3751. Найдено: С 35,12; 35,18; Н 6,77; 6,86%. $C_8H_{18}Se$. Вычислено: С 35,30; Н 6,66% и остаток (~3 *г*).

Взаимодействие триизобутилалюминия с хлористой серой. а) Раствор 22 *г* (0,21 *М*) хлористой серы в 50 *мл* эфира медленно прибавлен к 43 *г* (0,21 *М*) $Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ в 110 *мл* серного эфира. Температура при этом поддерживалась в пределе —20 ÷ —30°. Обесцвечивание раствора хлористой серы происходило моментально. Разложение продукта реакции проводилось раствором соляной кислоты. После удаления эфира выделено 21 *г* сырого продукта, в результате разгонки которого было выделено 9,5 *г* диизобутилсульфида с т. кип. 63—64° (16 *мм*); n_D^{20} 1,4475; d_4^{20} 0,8280; 8,5 *г* диизобутилдисульфида с т. кип. 93—94° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4855 и остаток более высококипящих фракций (~2 *г*).

б) К 35 *г* (0,176 *М*) триизобутилалюминия в 110 *мл* серного эфира медленно прибавлено 27 *г* (0,262 *М*) хлористой серы в 50 *мл* эфира при температуре 10 ÷ —20° в течение одного часа. После разложения и обычной обработки получено 29 *г* сырого продукта, из которого было выделено 10,3 *г* диизобутилсульфида с т. кип. 167—168°; n_D^{20} 1,4482; 12,6 *г* диизобутилдисульфида с т. кип. 66—67° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4872 и 5 *г* диизобутилтрисульфида с т. кип. 86—87° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5264.

Взаимодействие триизобутилалюминия с полухлористой серой. К 49,6 *г* (0,25 *М*) триизобутилалюминия в 125 *мл* эфира медленно прибавлено 35 *г* (0,25 *М*) полухлористой серы в 40 *мл* эфира при температуре 10—20°. После обычной обработки и отгонки эфира получено 32 *г* сырой фракции, в результате фракционирования которой выделено 7 *г*

диизобутилсульфида с т. кип. 168—170°; n_D^{20} 1,4485; d_D^{20} 0,8283; найдено *MR* 47,22; вычислено *MR* 47,06: 8 *г* диизобутилдисульфида с т. кип. 63—64° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4862; d_4^{20} 0,9185. Найдено: С 53,27; 53,35; Н 10,02; 0,99%. $C_8H_{18}S_2$. Вычислено: С 53,39; Н 10,17%. 14 *г* диизобутилтрисульфида с т. кип. 82—83° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5248; d_4^{20} 1,0029. Найдено: С 45,64; 45,75; Н 8,61; 8,82%. $C_8H_{18}S_3$. Вычислено: С 45,66; Н 8,62%; остаток ~3 *г*.

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие серы, селена и хлоридов серы на алюминийтриалкилы.

2. При действии 1 *г*-атома серы на моль алюминийтриалкила образуется диалкилтиоалкилалюминий; при действии двух и более *г*-атомов серы на моль алюминийтриалкила основными продуктами реакции являются соответствующие дисульфиды, сульфиды и полисульфиды; продукты строения $RAl(SR)_2$ и $Al(SR)_3$ не образуются.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
30.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Захаркин и В. В. Гавриленко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 166; Докл. АН СССР **118**, 713 (1958).
2. H. Wuyts, G. Cosyns, Bull. Soc. chim. [3], **29**, 689 (1903).
3. H. Wuyts, Bull. Soc. chim. [3], **35**, 166 (1906).
4. H. Wuyts, Bull. Soc. chim. [4], **5**, 405 (1909).
5. J. Heilbron, H. M. Bunbury, Dictionary of organic compounds, ИЛ, М., 1949.
6. A. I. Vogel, D. M. Cowan, J. Chem. Soc. **1943**, 1644.
7. W. Strecker, R. Spitaler, Ber. **59**, 1766 (1926).
8. Л. А. Чугаев, Ber. **42**, 50 (1909).
9. P. Pascal, Compt. rend. **156**, 1905 (1913).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Б. А. АРБУЗОВ и Э. Н. ДИАНОВА (УХВАТОВА)

ЭФИРЫ ЦИКЛОПЕНТЕН-2-ИЛ-1-ФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

В связи с производимыми исследованиями органических производных фосфора, содержащих циклопентеновое и циклогексеновое кольцо, а также их эпоксидных производных [1] желательно было получить циклопентенфосфиновые эфиры с иным положением двойной связи в кольце и их окиси. С этой целью нами были поставлены опыты действия на 3-Cl-циклопентен-1 триалкилфосфитов и диалкилфосфористого натрия. Действие триэтилфосфита на 3-Cl-циклопентен-1 не привело к желаемому результату. При невысоких температурах реакция не проходит. При 120° происходит количественное образование циклопентадиена за счет отщепления хлористого водорода, который с триэтилфосфитом дает хлористый этил и диэтилфосфористую кислоту

$$C_5H_7Cl + P(OC_2H_5)_3 \longrightarrow C_5H_6 + C_2H_5Cl + (C_2H_5O)_2P{\overset{O}{\underset{H}{\lessgtr}}}$$

Взаимодействие 3-Cl-циклопентена-1 с диэтилфосфористым натрием привело к получению ожидаемого эфира циклопентенилфосфиновой кислоты

$$C_5H_7Cl + NaOP(OC_2H_5)_2 \longrightarrow C_5H_7{-}\underset{\underset{O}{\|}}{P}{-}(OC_2H_5)_2$$

Аналогичной реакцией были получены и другие эфиры циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты. Константы их приведены в табл. 1.

Таблица 1

R = (C₅H₇)—P(=O)—(OR)$_2$	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_0^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход в %
Диэтиловый	100—100,5 (3)	1,4579	1,0726	51,94	51,96	74
Ди-н.пропиловый	110—110,5 (1,5)	1,4553	1,0235	60,21	61,20	38,5
Диизопропиловый	96— 96,5 (2)	1,4483	1,0176	59,75	61,20	31,0
Ди-н.бутиловый	122—123 (1)	1,4544	1,0053	70,18	70,43	30,0
Диизобутиловый	126,5—127 (4)	1,4531	0,9990	70,45	70,43	47,0

Получить диметиловый эфир действием диметилфосфористого натрия не удалось. Полученные эфиры, как было показано на примере диэтилового эфира, легко присоединяют молекулу брома. Попытки отщепить от дибромида бромистый водород действием спиртовой щелочи с тем, чтобы получить эфир циклопентадиенфосфиновой кислоты, не дали

положительного результата вследствие наступающего процесса осмоления. Эфиры циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты легко окисляются гидроперекисью ацетила с образованием соответствующих окисей. Константы полученных соединений приведены в табл. 2.

Таблица 2

R = (эпоксициклопентил)—P(=O)—(OR)₂	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_0^{20}	MR найдено	MR вычислено*	Выход в %
Диэтиловый	115—115,5 (1)	1,4566	1,1528	52,00	52,57	54,9
Ди-н.пропиловый	129—130 (2)	1,4555	1,0922	61,74	61,81	77,0
Диизопропиловый	126—126,5 (2)	1,4494	1,0861	61,37	61,81	78,0
Ди-н.бутиловый	145,5—146 (2)	1,4562	1,0660	70,50	71,04	73,0
Диизобутиловый	140—141 (1,5)	1,4535	1,0595	70,56	71,04	50,0

* Экзальтация окисного кольца взята 0,7.

В случае окисления гидроперекисью ацетила н.бутилового и изобутилового эфиров циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты наряду с окисями были выделены высококипящие фракции со следующими константами: для н.бутилового эфира — т. кип. 179—180° (2 мм); n_D^{20} 1,4864; d_4^{20} 1,0634; найдено MR 72,30. $C_{13}H_{25}PO_4F$. Вычислено MR 71,96. Для изобутилового эфира — т. кип. 174—175° (1 мм); n_D^{20} 1,4651; d_0^{20} 1,0555; найдено MR 72,39; $C_{13}H_{25}PO_4F$. Вычислено MR 71,96. Как по анализу, так и по молекулярной рефракции полученные соединения отвечают продуктам отщепления одной молекулы воды от гликолей, соответствующих гидратации окисей. Наличие двойной связи в продуктах было показано титрованием перфталевой кислотой и инфракрасным спектром изобутилового эфира. В спектре имеется полоса поглощения 1238 $см^{-1}$, соответствующая P=O группе, и полоса C=C связи 1609 $см^{-1}$. Интенсивная полоса 1044 $см^{-1}$, проявляющаяся в спектре, может быть отнесена к гидроксильной группе α,β-непредельных вторичных спиртов [2].

Для выделенных продуктов можно предположительно дать следующие формулы строения:

HO-циклопентенил—P(=O)—(OR)₂ (а) или HO-циклопентенил—P(=O)—(OR)₂ (б)

(а) (б)

За формулу (а) говорит трудная окисляемость двойной связи. Полоса двойной связи в инфракрасном спектре 1609 $см^{-1}$ близка полосе двойной связи в незамещенном циклопентене (1611 $см^{-1}$) [3], что больше согласуется с формулой (б). Вопрос о положении двойной связи требует дальнейшего выяснения. Что касается путей образования полученных продуктов, то можно сделать предположение, что вода отщепляется от соответствующих гликолей, получающихся гидратацией окисей. Однако против этого предположения говорит устойчивость продуктов гидратации окисей при перегонке в вакууме, как это будет показано ниже. Более вероятно образование эфиров циклопентенолфосфиновой кислоты за счет отщепления уксусной кислоты при перегонке от продукта присоединения уксусной кислоты к окиси в процессе окисления гидроперекисью ацетила.

Попытки изомеризовать этиловый эфир эпоксициклопентил-фосфиновой кислоты нагреванием в присутствии бромистого цинка не дали положительного результата. Окись возвращалась в неизмененном виде. Устойчивость окисей карбоциклического ряда с группой COOR или CN в шестичленном кольце по отношению изомеризующих агентов наблюдалась и ранее [4].

Таблица 3

HO OH (циклопентил)—P—(OR)₂ ‖ O; R=	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_0^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено	Выход, в %
Ди-н.пропиловый	167—169 (1,5)	1,4691	1,1494	64,54	64,71	72
Ди-н.изопропиловый	148—150 (1,5)	1,4640	1,1427	64,31	64,71	30*
Ди-н.бутиловый	177—178 (2,0)	1,4627	1,0889	74,41	73,95	31*
Ди-н.изобутиловый	182—184 (1,0)	1,4654	1,1092	73,42	73,95	36*

* Низкие выходы объясняются малыми количествами взятых в реакцию веществ.

Приведенные в табл. 2 окиси легко гидратируются в водно-диоксановом растворе в присутствии соляной кислоты. Получающиеся эфиры 2,3-диокси-(транс)циклопентил-1-фосфиновой кислоты представляют собой густые жидкости, перегоняющиеся в вакууме без разложения. Константы их приведены в табл. 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие 3-хлорциклопентена с триэтилфосфитом. К 13 *г* 3-хлорциклопентена с т. кип. 18—20° (5 *мм*); n_D^{26} 1,4725 [5] прибавлялся триэтилфосфит (21 *г*). Реакции не наблюдалось. При нагревании бани до 120° началось выделение хлористого этила и отгонялся циклопентадиен. Получено 8,5 *г* циклопентадиена с т. кип. 30—40°; $n_D^{18,6}$ 1,4538. При взаимодействии его с малеиновым ангидридом был получен аддукт с т. пл. 163—165°, не дававший депрессии с аддуктом, полученным из циклопентадиена и малеинового ангидрида. Остаток в колбе после отгонки циклопентадиена был перегнан. Получено 13 *г* диэтилфосфористой кислоты с т. кип. 56—58° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4093; d_0^{20} 1,0711.

Взаимодействие 3-хлорциклопентена с диэтилфосфористым натрием. К раствору 24,9 *г* диэтилфосфористого натрия в эфире было прибавлено 19,5 *г* (3,5 *г* избытка) 3-хлорциклопентена. Колба нагревалась с обратным холодильником 3 часа. Хлористый натрий (8 *г*) отделялся центрифугированием. После отгонки эфира и перегонки было получено 23 *г* (74%) этилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты с т. кип. 100—100,5° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4579; d_0^{20} 1,0726; найдено *MR* 51,94. $C_9H_{17}O_3P$. Вычислено *MR* 51,96. Найдено: P 15,32%. Вычислено: P 15,18%. При омылении эфира разбавленной соляной кислотой была получена кислота в виде некристаллизующейся вязкой жидкости.

Для присоединения брома к эфиру к 6,5 *г* эфира в 25 *мл* четыреххлористого углерода прикапывался бром (5,1 *г*). Происходило разогревание и обесцвечивание окраски брома. После отгонки четыреххлористого углерода в вакууме была получена жидкость слабо желтого цвета.

Взаимодействие диэтилового эфира 2,3-дибромциклопентил-1-фосфиновой кислоты с спиртовым раствором едкого кали. К 11,5 *г* дибромэфира, полученного в предыдущем опыте, осторожно прибавлялся раствор

3,5 *г* едкого кали в 40 *мл* абсолютного спирта. Происходило разогревание и выпадение осадка бромистого калия. После нагревания на водяной бане (0,5 часа) осадок (6 *г*) был отфильтрован и спирт отогнан. Остаток — густая жидкость темного цвета, перегнать которую в вакууме не удалось. Такая же картина была получена и в случае обработки продукта реакции водой и извлечения эфиром. Реакция отщепления бромистого водорода при действии спиртового едкого кали идет при комнатной температуре, однако и в этом случае продукт реакции не перегоняется в вакууме.

Взаимодействие 3-хлорциклопентена с ди-н.пропилфосфористым натрием. К 49 *г* ди-н. пропилфосфористой кислоты в 400 *мл* сухого эфира прибавлялось 6,7 *г* металлического натрия. К полученному раствору ди-н. пропилфосфористого натрия прибавлялось 35 *г* 3-хлорциклопентена. Колба нагревалась с обратным холодильником 20 час., после чего в реакционную смесь было прибавлено несколько капель уксусной кислоты. После отгонки эфира остаток (прямо с осадка) перегонялся в вакууме. В результате перегонки было выделено 25,8 *г* (38,5%) ди-н.пропилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты с т. кип. 110—110,5° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4553; d_0^{20} 1,0235; найдено *MR* 60,21. $C_{11}H_{21}PO_3$ F. Вычислено *MR* 61,20. Найдено: P 13,38%; вычислено: P 13,35%.

Взаимодействие 3-хлорциклопентана с диизопропилфосфористым натрием. Реакция проводилась совершенно аналогично с предыдущим опытом. В реакцию было взято 47,7 *г* диизопропилфосфористого натрия и 26 *г* 3-хлорциклопентена. В результате перегонки было выделено 15 *г* (31%) диизопропилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты с т. кип. 96—96,5° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4483; d_0^{20} 1,0176; найдено *MR* 59,75. $C_{11}H_{21}PO_3$ F. Вычислено MR 61,20. Найдено: P 13,54%; вычислено: P 13,35%.

Взаимодействие 3-хлорциклопентена с ди-н.бутилфосфористым натрием. В результате взаимодейстия 109 *г* ди-н. бутилфосфористого натрия и 52 *г* 3-хлорциклопентена было выделено 38 *г* (30%) ди-н.бутилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты с т. кип. 122—123° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4544; d_0^{20} 1,0053; найдено *MR* 70,18. $C_{13}H_{25}PO_3$ F. Вычислено: *MR* 70,43. Найдено: P 12,03%; вычислено: P 11,91%.

Взаимодействие 3-хлорциклопентена с диизобутилфосфористым натрием. При взаимодействии 58 *г* диизобутилфосфористого натрия и 29,5 *г* 3-хлорциклопентена было выделено 34,8 *г* (47%) диизобутилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты с т. кип. 126,5—127° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4531; d_0^{20} 0,9990; найдено *MR* 70,45. $C_{13}H_{25}PO_3$ F. Вычислено *MR* 70,43. Найдено: P 12,10%; вычислено: P 11,91%.

Окисление диэтилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты гидроперекисью ацетила. К раствору 34,6 *г* диэтилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты в 50 *мл* абсолютного эфира, помещенного в колбочку с обратным холодильником, было прибавлено 66,5 *мл* (10% избытка) раствора гидроперекиси ацетила, 1 *мл* которого содержал 0,04474 *г* активного кислорода. Через 3 дня реакционная смесь была нейтрализована 8%-ным раствором едкого кали по лакмусу, затем проэкстрагирована эфиром и оставлена над плавленым поташом на ночь. После отгонки эфира остаток перегонялся в вакууме. В результате перегонки было выделено 20,5 *г* (54,9%) диэтилового эфира эпоксициклопентилфосфиновой кислоты с т. кип. 115—115,5° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4566; d_0^{20} 1,1528; найдено *MR* 52,00. $C_9H_{17}PO_4$. Вычислено *MR* 52,57. Найдено: P 14,08%; вычислено: P 14,08%.

Попытки изомеризовать окись нагреванием в сухом бензоле в присутствии сплавленного бромистого цинка или нагреванием в присутствии бромистого цинка в запаянных трубках при 140° не дали положительно-

го результата. Большая часть окиси возвращается в неизмененном виде. Часть окиси осмоляется.

Окисление ди-н.пропилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты гидроперекисью ацетила. К раствору 14,5 *г* ди-н.пропилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты в 40 *мл* абсолютного эфира было прибавлено 48 *мл* (двойной избыток) эфирного раствора гидроперекиси ацетила, 1 *мл* которого содержал 0,04989 *г* активного кислорода. Через 3 дня реакционная смесь была обработана обычным образом. После перегонки было выделено 12 *г* (77%) ди-н.пропилового эфира эпоксициклопентилфосфиновой кислоты с т. кип. 129—130° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4555; d_0^{20}1,0922; найдено *MR* 61,74. $C_{11}H_{21}PO_4$. Вычислено *MR* 61,81. Найдено: P 12,41%; вычислено: P 12,49%.

Окисление диизопропилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты гидроперекисью ацетила. Из 11,5 *г* диизопропилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты в результате окисления 34 *мл* (двойной избыток) этого же раствора гидроперекиси ацетила было выделено 9,5 *г* (78%) диизопропилового эфира эпоксициклопентилфосфиновой кислоты с т. кип. 126—126,5°/2 *мм*; n_D^{20} 1,4494; d_0^{20}1,0861; найдено *MR* 61,37. $C_{11}H_{21}PO_4$. Вычислено *MR* 61,81. Найдено: P 12,47%; вычислено: P 12,49%.

Окисление ди-н.бутилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты гидроперекисью ацетила. При окислении тем же раствором гидроперекиси ацетила (72 *мл*, двойной избыток) 26 *г* ди-н. бутилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты было выделено 19 *г* (73%) ди-н.бутилового эфира эпоксициклопентилфосфиновой кислоты с т. кип. 179—180° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4562; d_0^{20} 1,0660; найдено *MR* 70,50. $C_{13}H_{25}PO_4$. Вычислено *MR* 71,04. Найдено: P 11,53%; вычислено: P 11,22%.

Кроме того, было выделено 2,5 *г* (9%) высококипящей фракции с т. кип. 179—180° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4684; n_0^{20} 1,0634; найдено *MR* 72,30. $C_{13}H_{25}PO_4$F. Вычислено *MR* 71,96. Найдено: P 11,43%; вычислено: P 11,22%.

Окисление диизобутилового эфира циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты гидроперекисью ацетила. При окислении тем же раствором гидроперекиси ацетила (83 *мл*, двойной избыток) 26,7 *г* исходного эфира было выделено 13,7 *г* (50%) диизобутилового эфира эпоксициклопентилфосфиновой кислоты с т. кип. 140—141° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4535; d_0^{20}1,0595; найдено *MR* 70,56. $C_{13}H_{25}PO_4$. Вычислено *MR* 71,04. Найдено: P 11,20%; мол. в. (по Расту) 272,5; вычислено: P 11,22%; мол. в. 276,35.

Кроме того, было выделено 3,7 *г* (14%) высококипящей фракции с т. кип. 174—175° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4651; d_0^{20}1,0555; найдено *MR* 72,39; мол. в. (по Расту) 291,6 $C_{13}H_{25}PO_4$ F. Вычислено: *MR* 71,96; мол. в. 276,35.

Повышенный молекулярный вес может объясняться ассоциацией вещества. Вещество было окислено раствором перфталевой кислоты, 1 *мл* которого содержал 0,04744 *г* активного кислорода. Титрование раствором гипосульфита натрия через один день показало, что двойная связь была окислена на 33,37%, через четыре дня — на 43,64%, через тринадцать дней — на 56,47%.

Гидратация диизобутилового эфира эпоксициклопентилфосфиновой кислоты. К раствору 4,5 *г* вещества в 10 *мл* диоксана, помещенного в колбочку Арбузова, было прибавлено 3 *мл* воды (10-кратный избыток) и 0,5 *мл* концентрированной соляной кислоты. На следующий день в вакууме отгонялись вода и диоксан, после чего остаток перегонялся в вакууме. Было выделено 1,7 *г* (36%) ди-н.бутилового эфира 2,3-диоксициклопентилфосфиновой кислоты с т. кип. 182—184° (1 *мм*);

n_D^{20} 1,4654; d_0^{20} 1,1092; найдено *MR* 73,42. $C_{13}H_{27}PO_5$. Вычислено *MR* 73,95. Найдено: P 10,85%; $C_{13}H_{27}PO_5$. Вычислено: P 10,53%.

Гидратация ди-н.бутилового эфира эпоксициклопентилфосфиновой кислоты. К раствору 4 *г* вещества в 10 *мл* диоксана, помещенного в колбочку Арбузова, было прибавлено 3 *мл* воды и 0,5 *мл* соляной кислоты. На следующий день после отгонки воды и диоксана остаток перегонялся в вакууме. Было выделено 1,3 *г* (31%) ди-н.бутилового эфира 2,3-диоксициклопентилфосфиновой кислоты с т. кип. 177—178° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4627; d_0^{20}1,0889; найдено *MR* 74,41. $C_{13}H_{27}PO_5$. Вычислено *MR* 73,95. Найдено: P 10,57%. $C_{13}H_{27}PO_5$; вычислено: P 10,53%.

Гидратация ди-н.пропилового эфира эпоксициклопентилфосфиновой кислоты. К раствору 2,7 *г* вещества в 10 *мл* диоксана, помещенного в колбочку Арбузова, было прибавлено 2,5 *мл* воды и 0,5 *мл* соляной кислоты. На следующий день после отгонки воды и диоксана было выделено 1,8 *г* (72%) ди-н.пропилового эфира 2,3-диоксициклопентилфосфиновой кислоты с т. кип. 167—169° (1,5 *мм*); n_D^{20}1,4691; d_0^{20}1,1494; найдено *MR* 64,54. $C_{11}H_{23}PO_5$. Вычислено *MR* 64,71. Найдено: P 11,62%. Вычислено: P 11,64%.

Гидратация диизопропилового эфира эпоксициклопентилфосфиновой кислоты. Гидратация проводилась аналогично предыдущему опыту. Из 2,5 *г* диизопропилового эфира эпоксициклопентилфосфиновой кислоты было выделено 0,8 *г* (30%) диизопропилового эфира 2,3-диоксициклопентилфосфиновой кислоты с т. кип. 148—150° (1,5 *мм*); n_D^{20}1,4640; d_0^{20} 1,1427; найдено *MR* 64,31. $C_{11}H_{23}PO_5$. Вычислено *MR* 64,71. Найдено P 11,80%; вычислено: P 11,64%.

ВЫВОДЫ

1. Действием диалкилфосфористого натрия на 3-хлорциклопентен-1 синтезированы эфиры циклопентен-2-ил-1-фосфиновой кислоты.
2. Окислением полученных эфиров гидроперекисью ацетила получены соответствующие окиси. Гидратация окисей дает эфиры транс-2,3-диоксициклопентан-1-фосфиновой кислоты.

Химический институт
им. Бутлерова
Казанского университета
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
17.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Арбузов, В. С. Виноградова и Н. А. Полежаева, Докл. АН СССР 121, 641 (1958).
2. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, М., 1957, стр. 130.
3. П. А. Акишин и В. М. Татевский, Вестн. Моск. ун-та 6, № 2, серия физ.-мат. и ест. наук, вып. 1, 103 (1951).
4. Б. А. Арбузов, З. Г. Исаева и Е. Г. Катаев, Уч. зап. Казанск. ун-та, вып. 1, 175 (1950).
5. Синтезы органических препаратов, т. 4, ИЛ, М., 1953, стр. 565.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Ю. П. КИТАЕВ и А. Е. АРБУЗОВ

ИЗУЧЕНИЕ ТАУТОМЕРИИ И ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ИЗОМЕРИИ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 2. ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ФЕНИЛГИДРАЗОНОВ НЕКОТОРЫХ АЛЬДЕГИДОВ И ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ В МЕТАНОЛЕ

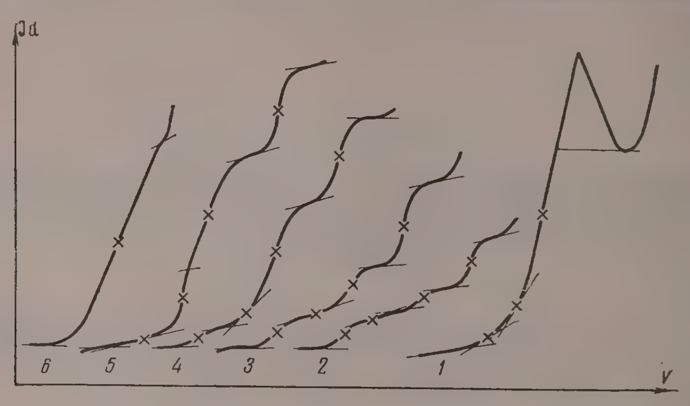
В предыдущем сообщении [1] были описаны превращения фенилгидразонов ацетона, метилэтилкетона, метилизопропилкетона, циклогексанона и этилфенилгидразона ацетона, происходящие при растворении их в метаноле. Использовав полярографический метод, мы установили, что фенилгидразоны алифатических кетонов в общем случае способны существовать в трех таутомерных формах и для каждой из них возможны син- и анти-изомеры. При растворении в спирте таутомерное равновесие

$$\underset{(I)}{C_6H_5NHNH{-}\underset{R}{\underset{|}{C}}{=}CHR'} \rightleftarrows \underset{(II)}{C_6H_5NH{-}N{=}\underset{R}{\underset{|}{C}}{-}CH_2R'} \rightleftarrows \underset{(III)}{C_6H_5N{=}N{-}\underset{R}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2R'}$$

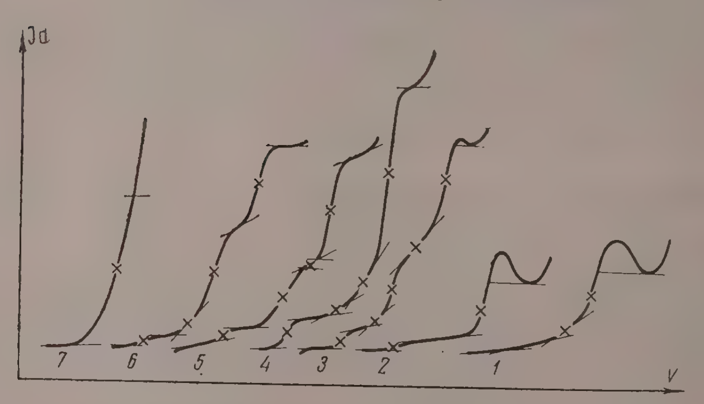
сдвигается в сторону азо-формы (III). Оказалось, что фенилгидразоны изученных кетонов в свободном состоянии построены по энгидразинному типу (I). Определив потенциалы полуволн таутомеров и стереоизомеров, мы рассчитали энергии их взаимных переходов. Было интересным продолжить это исследование, распространив его на фенилгидразоны других карбонильных соединений, с целью выяснения влияния строения на таутомерные превращения. В результате такого исследования мы надеялись получить объяснение различной склонности к замыканию гетероциклов в реакции Фишера у отдельных фенилгидразонов. В настоящем сообщении описывается поведение при растворении в метаноле фенилгидразонов ацетофенона, *p*-хлорацетофенона, ацетальдегида, изомасляного альдегида и бензальдегида, изученное при помощи полярографии по описанной ранее методике.

На фиг. 1—4 приведено по 6—7 кривых семейств полярограмм, полученных при хранении растворов, а в табл. 1 дана их цифровая характеристика. Полярограммы раствора фенилгидразона бензальдегида, которыми мы пользовались при расшифровке кривых, приведены в сообщении [1]. В отличие от полярограмм фенилгидразонов алифатических и алициклических кетонов, начальные полярограммы описываемых соединений имели основную волну при менее отрицательном потенциале, чем — 1,4V. Однако в процессе хранения растворов фенилгидразонов ацетофенона, *p*-хлорацетофенона и бензальдегида было отмечено появление и увеличение со временем волн при более отрицательных потенциалах, чем потенциалы начальных волн. Поскольку в этих случаях растворы одновременно приобретали характерный запах или ацетофено-

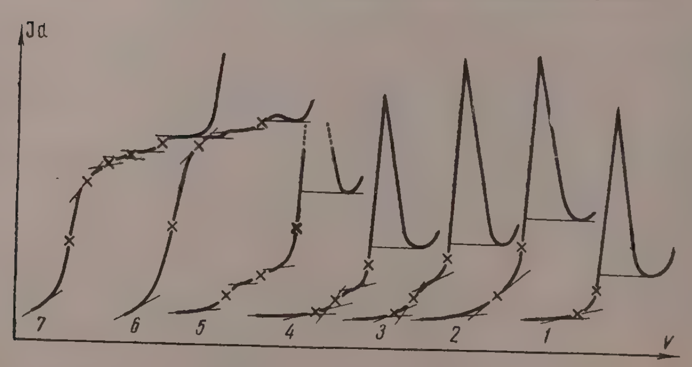
на, или *p*-хлорацетофенона, или бензальдегида, и сами эти соединения в наших условиях восстанавливались при тех же потенциалах, при которых и наблюдалось появление волн, то мы констатировали гидролиз этих фенилгидразонов и накопление в растворе карбонильных соединений.



Фиг. 1. Полярограммы фенилгидразона ацетофенона



Фиг. 2. Полярограммы фенилгидразона *p*-хлорацетофенона



Фиг. 3. Полярограммы фенилгидразона ацетальдегида

Правда, нам остается не совсем ясным, каким образом происходит гидролиз в метанольном растворе. По-видимому, имеет место взаимодей-

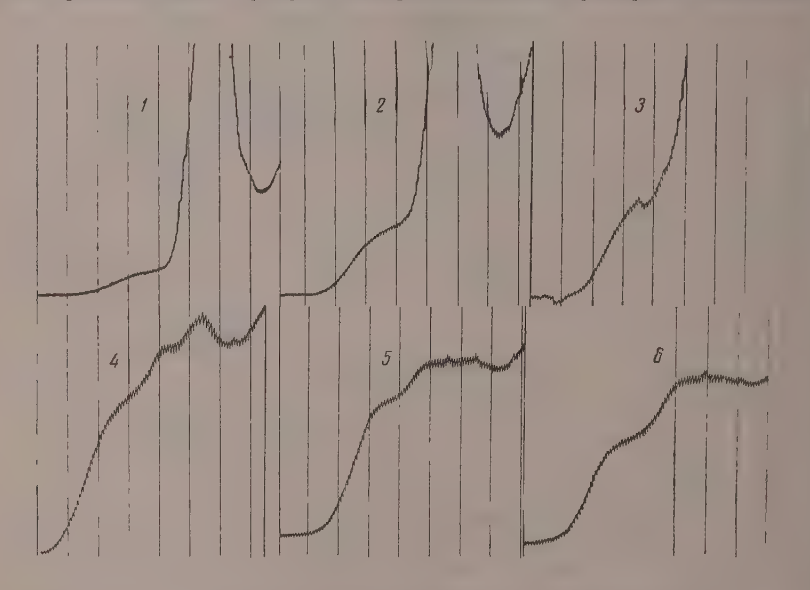
Таблица 1

Соединения	Номер полярограмм	Время хранения раствора в часах	Характеристика волн											
			I		II		III		IV		V		VI	
			$E_{1/2}$ в V	H в мм	$-E_{1/2}$ в V	H в мм	$E_{1/2}$ в V	H в мм	$-E_{1/2}$ в V	H в V	$-E_{1/2}$ в V	H в мм	$-E_{1/2}$ в V	H в мм
Фенилгидразон ацетофенона	1	0	—	—	—	—	1,15	52	1,02	15	0,80	9	—	—
	2	49	1,61	18	—	—	1,27	8	—	—	0,92	4	0,72	10
	3	95	1,61	30	—	—	1,28	13	—	—	0,99	8	0,68	10
	4	320	1,61	31	—	—	1,18	34	—	—	0,98	11	0,64	6
	5	870	1,61	31	—	—	1,12	42	—	—	0,94	21	0,68	7
Ацетофенон	6	—	1,62	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фенилгидразон *p*.хлорацетофенона	1	0	—	—	—	—	1,27	21	—	—	0,88	10	—	—
	2	3	—	—	—	—	1,27	24	—	—	—	—	0,62	4
	3	45	1,48	36	—	—	1,27	18	1,06	22	0,92	17	0,64	9
	4	70	1,51	77	—	—	1,30	23	1,12	6	—	—	0,62	13
	5	211	1,50	88	—	—	1,36	8	1,09	56	—	—	0,57	10
	6	550	1,52	72	—	—	1,36	8	1,13	72	0,91	22	0,56	10
p.Хлорацетофенон	7	—	1,51	67	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Фенилгидразон ацетальдегида	1	0	—	—	1,33	17	1,13	5	—	—	—	—	—	—
	2	0,5	—	—	1,36	27	1,15	19	—	—	—	—	—	—
	3	2,5	—	—	1,35	16	—	—	1,07	15	—	—	—	—
	4	8	—	—	1,35	18	—	—	1,07	7	0,89	3	—	—
	5	48,5	—	—	1,33	33	—	—	1,05	11	0,70	11	—	—
	6	97	—	—	1,34	5	—	—	1,02	2	0,78	10	0,56	67
	7	148	—	—	1,32	8	—	—	1,06	3	0,86	4	0,50	50
Фенилгидразон изомасляного альдегида	1	0	—	—	1,31	29	—	—	—	—	0,89	7	—	—
	2	1	—	—	1,34	31	1,17	8	—	—	0,89	22	—	—
	3	3	—	—	1,37	40	1,25	18	—	—	0,90	37	—	—
	4	21	—	—	1,36	32	1,19	28	—	—	0,90	126	—	—
	5	30	—	—	1,29	40	—	—	1,10	17	0,89	163	—	—
	6	244	—	—	1,32	67	—	—	1,08	24	0,80	116	—	—
Фенилгидразон бензальдегида	1	0	—	—	—	—	1,12	59	—	—	—	—	—	—
	2	13	1,33	20	—	—	1,11	62	—	—	0,85	14	0,54	7
	3	20	1,37	34	—	—	1,18	19	0,96	4	—	—	0,58	3
	4	36	1,37	42	—	—	1,20	8	1,04	31	0,89	9	0,56	7
	5	68	1,37	76	—	—	1,20	17	1,08	28	0,89	15	0,56	11
Бензальдегид	6	—	1,36	82	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

ствие гидразона со спиртом, приводящее к образованию каких-то соединений, легко разлагающихся водой электролита с образованием карбонильного соединения. Скорее всего вначале происходит образование кеталей или ацеталей по уравнению:

$$C_6H_5NH \cdot N{=}C\begin{smallmatrix}R \\ R'\end{smallmatrix} + 2CH_3OH \longrightarrow C_6H_5NHNH_2 + \begin{smallmatrix}CH_3O & & R \\ & C & \\ CH_3O & & R_1\end{smallmatrix},$$

которые, омыляясь при добавлении спиртового раствора к боратному буферу, и образуют ацетофенон, *p*-хлорацетофенон или бензальдегид, но это предположение требует экспериментальной проверки. Вообще же,



Фиг. 4. Полярограммы фенилгидразона изомасляного альдегида

с течением времени на полярограммах с изучаемых растворов происходили следующие изменения: начальные волны, как правило, уменьшались и появлялись новые волны при более положительных потенциалах. Эти изменения были менее закономерными, чем описанные в сообщении [1], но они с очевидностью свидетельствовали о появлении в растворах тех или иных новых форм фенилгидразонов. Отсутствие закономерности в изменении характера кривых обусловлено, по-видимому, тем, что каждый раз, когда мы добавляли в боратный буфер, служивший нам фоном, спиртовый раствор фенилгидразона, происходили превращения, вызванные разбавлением и изменением среды.

Следовательно, при принятой методике работы на полярограммах отражалось неистинное состояние вещества в растворе. На данном этапе это не являлось серьезным препятствием, так как нас интересовал прежде всего вопрос о том, могут ли существовать енгидразинные формы арилгидразонов. В дальнейшем мы предполагаем при применении другой методики изучать кинетику превращений и положения равновесия в различных средах.

Семейства полярограмм с растворов фенилгидразонов ацетофенона, *p*-хлорацетофенона, ацетальдегида и изомасляного альдегида были рас-

Таблица 2

Фенилгидразоны	Азо-форма				Гидразонная форма				Энгидразинная форма	
	$-E_{1/2}$ изомеров в V		энергия перехода в *ккал/М*		$-E_{1/2}$ изомеров в V		энергия перехода в *ккал/М*		$-E_{1/2}$ изомеров в V	
	син	анти	син→ →анти	гидразон→ →азосоединение	син	анти	син→ →анти	энгидразин→ →гидразон	син	анти
Ацетофенона	0,65	0,98	15,2	18,4	1,15	1,28	6,0	—	—	—
p-Хлорацетофенона	0,64	0,92	12,9	17,0	1,06	1,27	9,7	—	—	-
Ацетальдегида	0,50	0,78	12,9	19,3	1,05	1,15	5,0	11,5	1,35	
Изомасляного альдегида		0,89		11,3	1,08	1,19	5,4	10,8	1,37	
Бензальдегида	0,56	0,89	15,2	18,9	1,08	1,20	5,5	—	—	—

шифрованы так же, как это было описано нами ранее [1]. В табл. 2 приведены найденные таким образом потенциалы полуволн таутомеров и стереоизомеров и энергии их взаимных переходов. Расшифровка полярограмм показала, что фенилгидразоны ацетофенона, *p*-хлорацетофенона и бензальдегида в свежеприготовленном растворе и, по-видимому, в свободном состоянии имеют гидразонное строение. Фенилгидразоны ацетальдегида и изомасляного альдегида также, по-видимому, в свободном состоянии построены по гидразонному типу, а при растворении в спирте — переходят в энгидразин, который в растворе находится в равновесии с другими таутомерными формами. Справедливость такого утверждения подтверждается тем, что волна энгидразинных форм этих соединений не только не исчезала со временем, но даже значительное время увеличивалась по высоте, т. е. в растворе имел место процесс образования такой формы.

Полученные в настоящей работе результаты не позволяют нам утверждать, что в описанных условиях фенилгидразоны ацетофенона и *p*-хлорацетофенона не образуют энгидразины, так как возникавшие в результате гидролиза (или алкоголиза) кетоны восстанавливались при потенциалах, очень близких к потенциалам восстановления энгидразинных форм их фенилгидразонов. Отмеченный выше гидролиз (алкоголиз), как оказалось, имел место лишь в тех случаях, когда в растворе долгое время сохранялось большое количество гидразонной формы, что находится в соответствии с предложенной выше схемой реакции.

Нам кажется, что данные полярографии о строении фенилгидразонов находятся в соответствии с наблюдениями Грамматикакиса [2—5] над реакцией взаимодействия фенилгидразонов со смешанными магнийорганическими содинениями и позволяют дать им объяснение. Построенные по гидразонному типу фенилгидразоны альдегидов в эфирном растворе присоединяют реактив Гриньяра, так как они содержат азометиновую группу, тогда как фенилгидразоны кетонов, имея строение энгидразонов, не содержат этой группы и не присоединяют реактив Гриньяра. Фенилгидразон циклогексанона, как было показано в сообщении [1], при растворении быстро образует гидразон и азоформу, что и придает ему способность присоединять магнийорганические соединения. Поведение в реакции Грамматикакиса фенилгидразонов жирноароматических кетонов, которые не присоединяют гриньяровский реактив, не противоречит утверждению о их гидразонном строении, так как это может быть обусловлено взаимодействием кратной связи азометиновой группы со связями ароматического кольца кетона. Полученные нами результаты, кроме того,

показывают, что кратная связь азометиновой группы чрезвычайно мобильна, что и является, по нашему мнению, основной причиной понижения «жесткости» [6] этой связи.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Необходимые для работы фенилгидразоны готовились обычными методами, рекомендованными в литературе. В табл. 3 приведена характеристика использованных в данной работе гидразонов.

Таблица 3

Фенилгидразоны	Т. пл. в °C	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	Выход в %
Ацетофенона	104,5	—	—	98
p-Хлорацетофенона	113—114	—	—	94
Ацетальдегида	93—95	—	—	—
Изомасляного альдегида	—	132(10)	1,5684	81

Прибор и условия полярографирования описаны в предыдущем сообщении [1]. Фенилгидразон изомасляного алдегида изучался при тех же условиях, но на фоторегистрирующем полярографе системы Гейровского, типа LP-55; чувствительность гальванометра $3{,}1 \cdot 10^{-9}$ А на 1 *мм* шкалы.

Растворы, подвергнутые изучению, в 50 *мл* метанола содержали: фенилгидразона ацетофенона 0,1208 *г*, фенилгидразона *p*-хлорацетофенона 0,0469 *г*, фенилгидразона ацетальдегида 0,0591 *г* и фенилгидразона изомасляного альдегида 0,1053 *г*.

Для снятия полярограмм с фенилгидразонов ацетофенола и *p*-хлорцетофенона мы брали на 10 *мл* фона 0,3 *мл* спиртового раствора первого и 1,0 *мл* — второго. Содержимое полярографической ячейки при таком соотношении компонентов получалось вначале мутным, но по прошествии некоторого времени спиртовые растворы фенилгидразонов уже давали прозрачный в ячейке электролит, т. е. имевшие место в спиртовых растворах этих соединений превращения сопровождались изменением растворимости.

Фенилгидразон ацетофенона полярографировался при $^1/_{50}$ чувствительности гальванометра, а фенилгидразон *p*-хлорацетофенона — при $^1/_{10}$ (кривая *5* снята при $^1/_{25}$). При изучении раствора фенилгидразона ацетальдегида на 10 *мл* фона брали его 2,0 *мл* и работали при $^1/_{25}$ чувствительности гальванометра. При тех же соотношениях компонентов составлялся электролит и для полярографирования фенилгидразона изомасляного альдегида, данные для которого приведены для $^1/_{30}$ чувствительности гальванометра.

ВЫВОДЫ

1. При помощи полярографии изучены таутомерные и стереоизомерные превращения в спиртовых растворах фенилгидразонов ацетофенона, *p*-хлорацетофенона, бензальдегида, ацетальдегида и изомасляного альдегида.

2. Фенилгидразоны ацетофенона, *p*-хлорацетофенона и бензальдегида в свежеприготовленном растворе имеют гидразонное строение, которое по-видимому, им присуще и в свободном состоянии; фенилгидразоны уксусного и изомасляного альдегидов в свободном состоянии, по всей

вероятности, также имеют гидразонную структуру, но при растворении в спирте переходят в энгидразин, который находится в равновесии с другими таутомерными формами.

3. Определены потенциалы полуволн таутомеров и стереоизомеров изученных соединений и по ним вычислены энергии взаимных переходов.

Химический институт
им. А. Е. Арбузова
Казанский филиал АН СССР

Поступило
20.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. П. Китаев и А. Е. Арбузов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1037.
2. M. P. Grammaticakis, Compt. rend. **204**, 502 (1937).
3. M. P. Grammaticakis, Compt. rend. **206**, 1307 (1938).
4. M. P. Gremmaticakis, Compt. rend. **209**, 317 (1939).
5. M. P. Gremmaticakis, Compt. rend. **233**, 804 (1946).
6. Н. В. Хромов-Борисов, Ж. общ. химии **25**, 136 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

И. Л. КНУНЯНЦ, М. П. КРАСУСКАЯ и Е. И. МЫСОВ

РЕАКЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 13. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ПЕРФТОРОЛЕФИНОВ

Изучение каталитического гидрирования перфторолефинов, помимо практического значения, имеет непосредственное отношение к теории гетерогенного катализа. Так как скорость гидрирования должна находиться в прямой зависимости от состояния π-связи олефинов и увеличиваться с понижением ее электронной плотности, то можно было предполагать, что гидрирование перфторолефинов, обладающих сильным сродством к нуклеофилам, будет протекать очень легко, и легкость гидрирования в ряду перфторолефинов будет возрастать от перфторэтилена к перфторизобутилену; такому предположению соответствуют наблюдения Шустера [1] о понижении скорости гидрирования обычных олефинов при переходе от этилена через пропилен к изобутилену, а также результаты работы Парка [2] по сопоставлению теплот гидрирования хлористого винила и трифторхлорэтилена. Осуществленное нами гидрирование перфторэтилена, перфторпропилена и перфторизобутилена показало, что перфторолефины гладко гидрируются молекулярным водородом на палладиевом и никелевом катализаторах [3, 4]. При этом на Pd-катализаторе (1%-ный Pd/Al_2O_3) при комнатной температуре образуются с количественным выходом почти исключительно продукты нормального присоединения водорода — 1,1,2,2-тетрафторэтан, 1,1,2,3,3,3-гексафторпропан и 1,1,3,3,3-пентафтор-2-трифторметилпропан — соответственно. Гидрирование над Ni-катализатором (восстановленная окись никеля) требует повышенной температуры (60—100°) и приводит к смеси продуктов гидрирования, состоящей из нормальных гидридов и продуктов дальнейшей замены фтора на водород, например 1,1,2-трифторэтана — в случае гидрирования перфторэтилена и 3,3,3-трифтор-2-трифторметилпропана — при гидрировании перфторизобутилена. При гидрировании трифторхлорэтилена над 1%-ным Pd/Al_2O_3 при комнатной температуре происходит замена хлора на водород с образованием трифторэтилена и затем гидрирование последнего. В определенных условиях опыта $CF_2{=}CFH$ является основным продуктом реакции и может быть получен с выходом ~60% наряду с трифторэтаном.

Гидрирование перфторбутадиена происходило с образованием 1,1,2,3,4,4-гексафторбутана. Дегидрофторирование фторуглеводородов, получаемых гидрированием перфторолефинов, дало возможность получить ряд ранее не известных или мало доступных фторолефинов. Так, например, продукт гидрирования перфторизобутилена — 1,1,3,3,3-пентафтор-2-трифторметилпропан (I) — легко отщепляет фтористый водород уже при действии водного раствора щелочи, образуя 1,3,3,3-тетрафтор-2-трифторметилпропен-1 (II). Строение полученного олефина было доказано окислением в гексафторацетон, что одновременно подтверждало строение исходного 1,1,3,3,3-пентафтор-2-трифторметилпропана, которому ранее была приписана другая температура кипения [5]. Дальнейшее гид-

рирование 1,3,3,3-тетрафтор-2-трифторметилпропена-1 давало 1,3,3,3-тетрафтор-2-трифторметилпропан (III), дегидрофторированием которого легко получался мало доступный ранее гексафторизобутилен (IV) [6].

Гексафторизобутилен гидрировался над Pd-катализатором с образованием 3,3,3-трифтор-2-трифторметилпропана (V); последний, как указано выше, получался в значительном количестве при гидрировании перфторизобутилена над Ni-катализатором при температуре ~100°. Де-

$$CF_3-\underset{\displaystyle CF_3}{C}=CF_2 \xrightarrow{H_2} CF_3-\underset{\displaystyle CF_3}{CH}-CF_2H \quad (I)$$

$$\swarrow -HF$$

$$CF_3-\underset{\displaystyle CF_3}{C}=CFH \ (II) \xrightarrow{H_2} CF_3-\underset{\displaystyle CF_3}{CH}-CFH_2 \quad (III)$$

$$\swarrow -HF$$

$$CF_3-\underset{\displaystyle CF_3}{C}=CH_2 \ (IV) \xrightarrow{H_2} CF_3-\underset{\displaystyle CF_3}{CH}-CH_3 \ (V) \longrightarrow CF_3-\underset{\displaystyle CF_2}{C}-CH_3 \ (VI)$$

гидрофторирование этого фторуглеводорода с образованием 1,1,3,3,3-пентафтор-2-метилпропена-1 (VI) происходило при пропускании через расплав 90%-ной калиевой щелочи при 170°. Гидрид перфторпропилена 1,1,2,3,3,3-гексафторпропан (VII) легко дегидрофторировался с образованием 1,2,3,3,3-пентафторпропена-1 (VIII), изомерного известному 1,1,3,3,3-пентафторпропену-1 (IX) [7]. Строение полученного олефина доказывалось сравнением спектров ядерно-магнитного резонанса этих олефинов и дальнейшим их превращением при гидрировании и дегидрофторировании. Так, при гидрировании 1,2,3,3,3-пентафторпропена-1 был получен 1,2,3,3,3-пентафторпропан (X) с т. кип. 20°, спектр ядерно-магнитного резонанса которого резко отличался от спектра 1,1,3,3,3-пентафторпропана (IX) с т. кип. 12°, полученного гидрированием 1,1,3,3,3-пентафторпропена-1. Дегидрофторированием указанных гидридов были соответственно получены олефины: 2,3,3,3-тетрафторпропен-1 (XII) с т. кип. —28° [7] и 1,3,3,3-тетрафторпропен-1 (XIII) с т. кип. —16° [8, 9]

$$CF_3—CF=CF_2 \xrightarrow[Pd]{H_2} \underset{(VII)}{CF_3—CFH—CF_2H} \xrightarrow{-HF} \underset{(VIII)}{CF_3—CF=CFH}$$

$$CF_3—CF=CFH \xrightarrow[Pd]{H_2} \underset{(X)}{CF_3—CFH—CFH_2} \xrightarrow[KOH]{-HF} \underset{(XII)}{CF_3—CF=CH_2}$$

$$\underset{(IX)}{CF_3—CH=CF_2} \xrightarrow[Pd]{H_2} \underset{(XI)}{CF_3—CH_2—CF_2H} \xrightarrow[KOH]{-HF} \underset{(XIII)}{CF_3—CH=CFH}$$

При гидрировании 1,2,3,3,3-пентафторпропена-1, наряду с основным продуктом реакции 1,2,3,3,3-пентафторпропаном, был выделен 2,3,3,3-тетрафторпропан $CF_3—CFH—CH_3$ с т. кип. —1°. Дегидрофторирование гидрида перфторбутадиена — 1,1,2,3,4,4-гексафторбутана происходило с отщеплением 1 моля HF в положении 2,3

$$CF_2H—CFH—CFH—CF_2H \xrightarrow{-HF} CF_2H—CF=CH—CF_2H$$

Строение полученного олефина было доказано окислением в дифторуксусную кислоту.

Изучение каталитического гидрирования перфторолефинов расширяет возможности синтеза предельных и непредельных фторуглеводородов. Обычно общим методом получения фторсодержащих соединений является замена атомов водорода на галоид и дальнейшее фторирование. Каталитическое гидрирование, с последующим дегидрофторированием, приводит к процессу ступенчатого замещения атомов фтора на водород, причем в этом случае становятся доступными те фтор- и водородсодержащие олефины, которые не могут быть получены обычным методом. Кроме того, этот метод позволяет получать соединения в индивидуальном, чистом состоянии, что обычно не достигается методом галоидирования (таблица). Работа продолжается в направлении изучения кинетики гидрирования перфторолефинов.

Таблица

Соединения, полученные методом каталитического гидрирования и реакциями дегидрофторирования

Номер по пор.	Формула	Т. кип. в °С	Номер по пор.	Формула	Т. кип. в °С
1	CF_2H-CF_2H	—22,5	12	$CF_3-C=CFH$ | CF_3	17
2	CF_2H-CFH_2	3	13	$CF_3-CH-CFH_2$ | CF_3	40
3	$CF_2=CFH$	—51	14	$CF_3-C=CH_2$ | CF_3	13
4	$CF_3-CFH-CF_2H$	5	15	$CF_3-CH-CH_3$ | CF_3	21
5	$CF_3-CF=CFH$	—20	16	$CF_3-C=CF_2$ | CH_3	12
6	$CF_3-CFH-CFH_2$	20	17	$CF_2H-CFH-CFH-CF_2H$	65
7	$CF_3-CF=CH_2$	—28	18	$CF_2H-CF=CH-CF_2H$	56
8	$CF_3-CFH-CH_3$	— 1			
9	$CF_3-CH_2-CF_2H$	12			
10	$CF_3-CH=CFH$	—16			
11	$CF_3-CH-CF_2H$ | CF_3	33			

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление Pd-катализатора. 41 *г* прокаленной окиси алюминия в виде кусочков диаметром 4—5 *мм* погружают в раствор 0,87 *г* хлористого палладия в 100 *мл* воды и оставляют стоять на несколько часов. Декантируют раствор, и к осадку прибавляют смесь 5 *мл* 38%-ного формалина, 10 *мл* 2N NaOH и 75 *мл* воды. Через несколько часов промывают полученный катализатор дистиллированной водой до полного удаления щелочи, помещают в реакционную трубку с электрообогревом и высушивают в токе воздуха при 250—280°. Получено 39 *г* катализатора Pd/Al_2O_3.

Приготовление Ni-катализатора. Кусочки спрессованной окиси никеля диаметром 3—4 *мм* помещают в трубку для гидрирования и нагревают в токе водорода при 300° до прекращения выделения воды. Полученный Ni-катализатор сохраняют в атмосфере водорода.

Гидрирование тетрафторэтилена. 1. Через стеклянную трубку, содержащую никелевый катализатор, полученный восстановлением 70 *г* окиси никеля, было пропущено 20 *л* (НТД) смеси, содержащей 40% C_2F_4 и 60% H_2. Скорость пропускания 4,6 *л/час*. Температура в начале опыта поднялась вследствие экзотермичности реакции с 95 до 158° в

поддерживалась далее на этом уровне. В результате реакции в ловушке, охлаждаемой до —60°, было собрано 28,5 *г* конденсата, который после перегонки на колонке дал 24,2 *г* (66% от теорет.) тетрафторэтана с т. кип. —22,5° и 4,2 *г* трифторэтана с т. кип. 2,5°. Суммарный выход 80% в расчете на взятый тетрафторэтилен по литературным данным [10]: CF_2HCF_2H имеет т. кип.— 23° [11] CF_2H—CFH_2 3°.

2. Через стеклянную трубку, содержащую 5,6 *г* 1%-ного Pd/Al_2O_3, пропущено 35,2 *л* (НДТ) 40% C_2F_4+60% H_2 со скоростью 5,25 *л/час*. Температура поднялась с 19 до 90° и поддерживалась в пределах 85—90°. В результате опыта сконденсировалось 63,5 *г* вещества, из которого после перегонки получено 62,4 *г* тетрафторэтана. Трифторэтан в конденсате не содержался. Выход CF_2HCF_2H в расчете на взятый тетрафторэтилен 97,3%.

Гидрирование трифторхлорэтилена. Через трубку, содержащую 15 *г* 1%-ного Pd/Al_2O_3, пропускают в течение 3 час. при комнатной температуре 18,65 *л* (НТД) смеси, содержащей 40% трифторхлорэтилена (по объему) и 60% H_2. Газообразные продукты реакции пропускают через склянку с водным раствором NaOH для поглощения HCl и конденсируют в приемнике, охлажденном до —78°. В результате реакции было собрано 27,2 *г* конденсата, из которого после перегонки получено 5 *г* непрореагировавшего трифторхлорэтилена, 14 *г* трифторэтилена с т. кип. —51° и 6,7 *г* трифторэтана с т. кип. 3°. Общий выход трифторэтилена и трифторэтана 75,5% на взятый в реакцию трифторхлорэтилен. Выход $CF_2=CFH$ 51%; идентифицирован в виде дибромида $CF_2BrCFHBr$ с т. кип. 76°: n_D^{20} 1,415 [12].

Гидрирование перфторпропилена. Над 15 *г* 1%-ного Pd/Al_2O_3 пропускают 18 *л* (НТД) смеси газов, содержащей 40% перфторпропилена и 60% H_2 со скоростью 3 *л/час*. В начале опыта температура возрастает от 20 до 50° и во время гидрирования поддерживается 50°. В результате реакции в приемнике, охлажденном до —70°, было сконденсировано 50,4 *г* вещества, из которого при перегонке получено 48,4 *г* 1,1,2,3,3,3-гексафторпропана с т. кип. 4—5°; выход 96% на взятый в реакцию перфторпропилен. Найдено: С 23,33; Н 1,28; F 74,53%; мол. вес. 151 $C_3H_2F_6$. Вычислено: С 23,67; Н 1,31; F 75,00%; мол. вес. 152.

Гидрирование перфторизобутилена. 1. Над 15 *г* 1%-ного палладия на окиси алюминия пропускают 18,7 *л* (НТД) смеси газов, содержащей 40% перфторизобутилена (по объему) и 60% H_2 со скоростью 3 *л/час*. В начале опыта температура возрастает от 20 до 60° и во время гидрирования удерживается 55—60°. В результате реакции в приемнике, охлажденном до —60°, было сконденсировано 65 *г* вещества, из которого при перегонке на колонке выделено 8 *г* неизменившегося перфторизобутилена и 57 *г* 1,1,3,3,3-пентафтор-2-трифторметилпропана с т. кип. 33—34°; d_4^{20} 1,558; выход 85% на взятый перфторизобутилен. Найдено: С 23,88; Н 1,06; F 74,76%; мол. вес 202,8. $C_4H_2F_8$. Вычислено: С 23,76; Н 0,99; F 75,25%; мол. вес 202.

2. Через стеклянную трубку, содержащую Ni-катализатор, полученный восстановлением 100 *г* окиси никеля, пропускают при 100—130° 37,2 *г* (НТД) смеси, содержащей 20% перфторизобутилена и 80% H_2. Продукты реакции пропускают через промывалку с водным раствором щелочи и конденсируют в ловушку, охлажденную до —60°. Перегонка 50 *г* смеси продуктов гидрирования дала 12 *г* непрореагировавшего перфторизобутилена, 5,5 *г* 1,1,3,3,3-пентафтор-2-трифторметилпропана с т. кип. 33—34° (выход 10%) и 32,1 *г* 3,3,3-трифтор-2-трифторметилпропана с т. кип. 21°; выход 70% на вступивший в реакцию перфторизобутилен. Найдено: С 28,46; Н 2,35%; мол. вес 166. Вычислено: С 28,91; Н 2,35%; мол. вес 166. $C_4H_4F_6$. По литературным данным [13]: 3,3,3-трифтор-2-трифторметилпропан имеет т. кип. 21°.

Дегидрофторирование 1,1,3,3,3-пентафтор-2-трифторметилпропана. 50 *г* 1,1,3,3,3-пентафтор-2-трифторметилпропана постепенно прибавляют к 40 *мл* 30%-ного водного раствора КОН, смесь нагревают 15—20 мин. при 40—50° с обратным холодильником, затем отгоняют продукты реакции в ловушку, охлажденную до —70°. Получают 46 *г* конденсата, из которого при перегонке на колонке выделяют 7 *г* исходного 1,1,3,3,3-пентафтор-2-трифторметилпропана и 35 *г* 1,3,3,3-тетрафтор-2-трифторметилпропена-1 с т. кип. 17—18°; выход 76% от теорет. Найдено: С 25,96; Н 0,64; F 73,17%; мол. вес 182,5. C_4HF_7. Вычислено С 26,37; Н 0,54; F 73,07%; мол. вес 182.

Окисление 1,3,3,3-тетрафтор-2-трифторметилпропена-1. В раствор 30 *г* $KMnO_4$ в 130—150 *мл* воды, нагретой до 35—40°, постепенно вводят при перемешивании 16 *г* 1,3,3,3-тетрафтор-2-трифторметилпропена-1; реакционную смесь нагревают с обратным холодильником еще 2—2,5 часа при 30—40°. В охлажденный раствор пропускают ток SO_2 до обесцвечивания, отфильтровывают осадок, промывают горячей водой и фильтрат экстрагируют эфиром в течение 24 час. в приборе для непрерывной экстракции. Эфирный экстракт сушат безводным $MgSO_4$ и перегоняют. После отгонки эфира выделяют 8 *г* гидрата гексафторацетона; выход 50%; т. кип. 55° (80 *мм*); n_D^{20} 1,332. Семикарбазон т. пл. 153°. Смешанная проба температур плавления с образцом семикарбазона гексафторацетона, полученного окислением перфторизобутилена [14, 15], плавилась без депрессии.

Гидрирование 1,3,3,3-тетрафтор-2-трифторметилпропена-1. Смесь 40 *г* газообразного 1,3,3,3-тетрафтор-2-трифторметилпропена-1 с водородом (2 : 3 по объему) пропускают над 1%-ным Pd/Al_2O_3 при комнатной температуре, и в результате гидрирования получают 34 *г* 1,3,3,3-тетрафтор-2-трифторметилпропана с т. кип. 39—40°; выход 80%. Найдено: С 26,10; Н 1,66; F 72,29. $C_4H_3F_7$. Вычислено: С 26,08; Н 1,62; F 72,28.

Дегидрофторирование 1,3,3,3-тетрафтор-2-трифторметилпропана. 34 *г* 1,3,3,3-тетрафтор-2-метилпропана добавляют к суспензии 20 *г* порошкообразного КОН в 20—25 *мл* дибутилового эфира; после окончания добавления вещества реакционную смесь нагревают 20—30 мин. при 40—50° с обратным холодильником, затем отгоняют продукты реакции в ловушку, охлаждаемую до —60°. После перегонки получают 21,5 *г* 3,3,3-трифтор-2-трифторметилпропена-1 (гексафторизобутилена) с т. кип. 13—14° [6]; выход 70%. Найдено: С 29,46; Н 1,30; F 69,90%; мол. вес. 164. $C_4H_2F_6$. Вычислено: С 29,26; Н 1,15; F 69,51%; мол. вес 164.

Дегидрофторирование 3,3,3-трифтор-2-трифтрометилпропана. 40—50 *г* 90%-ной КОН помещают в U-образую трубку и расплавляют при нагревании на глицериновой бане до 170—172°. Через расплав медленно пропускают 34 *г* газообразного 3,3,3-фтор-2-трифторметилпропана; продукты реакции собирают в охлажденную ловушку и затем снова пропускают через расплав щелочи 2—3 раза. В результате реакции получают 20 *г* вещества, из которого при перегонке на колонке выделяют 6 *г* исходного 3,3,3-трифтор-2-трифторметилпропана и 13,2 *г* 1,1,3,3,3-пентафтор-2-метилпропена-1 с т. кип. 12—13°; выход 54% на вступивший в реакцию 3,3,3-трифтор-2-трифторметилпропан. По литературным данным [6, 13]: 1,1,3,3,3-пентафтор-2-метилпропен-1 имеет т. кип. 13,8°. Найдено: С 32,07; Н 2,04; F 65,96%; мол. вес 147. $C_4H_3F_5$. Вычислено: С 32,87; Н 2,05; F 65,06%; мол. вес. 146.

Дегидрофторирование 1,1,2,3,3,3-гексафторпропана. 24 *г* 1,1,2,3,3,3-гексафторпропана медленно пропускают в суспензию 18 *г* порошкообразного КОН в 15 *мл* дибутилового эфира при перемешивании и охлаждении ледяной водой. Реакция происходит с разогреванием; выделяющиеся продукты реакции собирают в ловушке, охлажденной до —70°. Получают 17,3 *г* вещества, из которого при перегонке на колонке

выделяют 3,5 *г* непрореагировавшего 1,1,2,3,3,3-гексафторпропана с т. кип. 4—5° и 12,8 *г* 1,2,3,3,3-пентафторпропена-1 ($CF_3CF = CFH$) с т. кип. —20°; выход 60% от теорет. Найдено: С 27,21; Н 0,79; F 71,71%; мол вес. 132,5. C_3HF_5. Вычислено: С 27,27; Н 0,75; F 71,96%; мол. вес 132.

Гидрирование 1,2,3,3,3-пентафторпропена-1. Смесь 23 *г* газообразного 1,2,3,3,3-пентафторпропена-1 с водородом (2 : 3 по объему) пропускают над 1%-ным Pd/Al_2O_3 при комнатной температуре. Продукты гидрирования собирают в охлажденную ловушку и перегоняют на колонке. Получают 13,2 *г* 1,2,3,3,3-пентафторпропана с т. кип. 20°; выход 60%. ЯМР: δ 7,15 (CF_3); 20,59 (CFH); 23,46 (CFH_2). Найдено: С 26,88; Н 2,59; F 70,22%; мол. вес 134,5. $C_3H_3F_5$. Вычислено: С 26,84; Н 2,23; F 70,88%; мол. вес 134. Кроме того, выделяют 6,6 *г* 2,3,3,3-тетрафторпропана с т. кип. —1° с выходом ~ 30%. Найдено: С 30,71; Н 3,95%; мол. вес 115. $C_3H_4F_4$. Вычислено: С 31,03; Н 3,44%; мол. вес 116.

Дегидрофторирование 1,2,3,3,3-пентафторпропана. 20 *г* 3,3,3,2,1-пентафторпропана добавляют при перемешивании к суспензии 20 *г* КОН в дибутиловом эфире. Продукты реакции собирают в ловушку, охлаждаемую до —78°, и затем еще раз пропускают в суспензию щелочи. После перегонки продуктов реакции на колонке получают 11,5 *г* 3,3,3,2-тетрафторпропена-1 с т. кип. —28° [7]; выход 70%.

Гидрирование 1,1,3,3,3-пентафторпропена-1. Смесь 20 *г* газообразного 3,3,3,1,1-пентафторпропена с водородом (2 : 3 по объему) пропускают над 1%-ным Pd/Al_2O_3 при комнатной температуре. В результате перегонки продуктов реакции получают 16 *г* 3,3,3,1,1-пентафторпропана с т. кип. 12°; выход 70% на взятый 3,3,3,1,1-пентафторпропен-1. ЯМР: δ 5,57 (CF_3); 10,72 (CF_2H) *. Найдено: С 27,03; Н 2,05; F 70,43%; мол. вес 135. $C_3H_3F_5$. Вычислено: С 26,84; Н 2,23; F 70,88%; мол. вес 134.

Дегидрофторирование 1,1,3,3,3-пентафторпропана. 15 *г* 1,1,3,3,3-пентафторпропана дважды пропускают через суспензию 20 *г* порошкообразного КОН в дибутиловом эфире; сконденсированный продукт реакции перегоняют на колонке и получают 9 *г* 1,3,3,3-тетрафторпропена-1 с т. кип. —16° [8, 9]; выход 70%.

Гидрирование перфторбутадиена. 20 *л* смеси перфторбутадиена с водородом (объемное соотношение 1 : 4) пропускают над 15 *г* 1%-ного Pd/Al_2O_3 при комнатной температуре; в результате реакции получают 20 *г* 1,1,2,3,4,4-гексафторбутана [16] с т. кип. 63—65°; n_D^{20} 1,2985; выход 66% от теорет.

Дегидрофторирование 1,1,2,3,4,4-гексафторбутана. 11 *г* 1,1,2,3,4,4-гексафторбутана нагревают 1—1,5 часа с обратным холодильником в присутствии 25—30 *г* порошкообразного КОН; затем продукты реакции отгоняют с дефлегматором. Получают 8,5 *г* 1,1,2,4,4-пентафторбутена-2 с т. кип. 56°; n_D^{20} 1,306; выход 85% от теорет. Найдено: С 32,76; Н 2,24; F 64,91%. $C_4F_5H_3$. Вычислено: С 32,87; Н 2,04; F 65,06%.

Окисление 1,1,2,4,4-пентафторбутена-2. 15 *г* 1,1,2,4,4-пентафторбутена-2 постепенно прибавляют к раствору 50 *г* $KMnO_4$ в 250 *мл* воды при комнатной температуре, пропуская ток CO_2; продолжают перемешивание 4—4,5 часа; реакция идет с разогреванием. Затем реакционную смесь перемешивают еще 5—6 час. в токе CO_2 при нагревании до 60—70°. После охлаждения пропускают ток SO_2 до обесцвечивания, отфильтровывают осадок, фильтрат помещают в экстрактор и экстрагируют эфиром в течение 24 час. Эфирный раствор сушат и перегоняют; выделяют 7,6 *г* дифторуксусной кислоты с т. кип. 128—130°;

* Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) F^{19} были сняты на кафедре радиотехники физического факультета МГУ Ю. С. Константиновым. Резонансная частота опорного образца (CF_2Cl_2) — 18,25 *MHz*. Относительное химическое смещение вычислялось по формуле $\delta = \Delta f / f_{\text{срн}} \cdot 10^5$, где f — резонансная частота.

выход 40%. Кислоту идентифицируют в виде анилиновой соли с т. пл. 78°. Смешанная проба с образцом анилиновой соли, полученной из чистой дифторуксусной кислоты, плавилась без депрессии.

Бромирование 1,1,2,4,4-пентафторбутена-2. 8 *г* 1,1,2,4,4-пентафторбутена-2 растворяют в 10 *мл* ледяной CH_3COOH, прибавляют 3 *мл* брома и нагревают в запаянной ампуле на кипящей водяной бане. Промывают реакционный раствор раствором $NaHCO_3$ и водой, сушат безводным $MgSO_4$ и перегоняют. Получают 9,5 *г* дибромида с т. кип. 146—148°; выход ~ 45%. Найдено: С 16,00; Н 1,07; F 31,46%. $C_4H_3F_5Br_2$. Вычислено: С 15,69; Н 0,98; F 31,06%.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность каталитического гидрирования перфторолефинов. Осуществлено гидрирование перфторэтилена, перфторпропилена, перфторизобутилена и других фторолефинов на никелевом и палладиевом катализаторах.

2. При гидрировании на никелевом катализаторе, наряду с нормальными продуктами присоединения водорода, образуются также продукты дальнейшей замены фтора на водород; на палладиевом катализаторе образуются почти исключительно продукты нормального гидрирования.

3. Каталитическим гидрированием перфторолефинов, с последующим дегидрофторированием, синтезирован ряд, содержащий различное количество фтора, производных этилена, пропилена и изобутилена.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
3.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Schuster, Z. Elektrochem. **38,** 614 (1932).
2. J. R. Lacher, A. Klanpour, F. Oettig, J. D. Park, Trans. Faraday Soc. **52,** 1500 (1956).
3. И. Л. Кнунянц и Е. И. Мысов, Авт. свид. № 110936, 14.II 1957.
4. И. Л. Кнунянц, Е. И. Мысов и М. П. Красуская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958,** 906.
5. R. N. Haszeldine, B. R. Steele, J. Chem. Soc. **1955,** 3005.
6. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1953,** 3565.
7. A. I. Henne, T. P. Waalkes, J. Amer. Chem. Soc. **68,** 496 (1946).
8. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. **1952,** 3490.
9. R. N. Haszeldine, B. R. Steele, J. Chem. Soc. **1953,** 1199.
10. A. L. Henne, M. W. Renoll, J. Amer. Chem. Soc. **58,** 887 (1936).
11. D. S. Young, N. Fukuhara, L. A. Bigelow, J. Amer. Chem. Soc. **62,** 1171 (1940).
12. И. Л. Кнунянц, Е. Я. Первова и В. В. Тюленева., Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956,** 843.
13. A. L. Henne, J. W. Shepard, J. Amer. Chem. Soc. **72,** 3577 (1950).
14. N. Fukuhara, L. A. Bigelow, J. Amer. Chem. Soc. **63,** 788 (1941).
15. A. T. Morse, P. B. Ayscough, L. C. Leitch, Canad. J. Chem. **33,** 453 (1955).
16. R. N. Haszeldine, J. E. Osborne, J. Chem. Soc. **1955,** 3880.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

В. Ф. МИРОНОВ и В. В. НЕПОМНИНА

СИНТЕЗ АЛКЕНИЛСИЛАНОВ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ МЕТИЛДИХЛОРСИЛАНА К ДИЕНОВЫМ И АЦЕТИЛЕНОВЫМ СОЕДИНЕНИЯМ

Одним из путей синтеза непредельных кремнеорганических соединений может являться метод присоединения гидридсиланов к диеновым и ацетиленовым соединениям. Однако этот метод, исходя из диенов [1—8], был использован для синтеза всего нескольких соединений и лишь для бутадиена [1,3] было установлено, что трихлорсилан и метил-(или этил-) дихлорсиланы присоединяются к нему (в присутствии катализатора платины на угле) исключительно в положении 1,4

$$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + HSiCl_3 \xrightarrow{Pt/C} CH_3CH{=}CHCH_2SiCl_3.$$

В настоящей работе мы установили, что метилдихлорсилан присоединяется к пиперилену (в присутствии катализатора Спайера) [9] также в положение 1,4. Строение полученного вещества было доказано осуществлением реакций по схеме:

$$CH_2{=}CHCH{=}CHCH_3 \xrightarrow{HCl} CH_3CH{=}CHCH(Cl)CH_3 \xrightarrow{Mg + ClSi(CH_3)_3} (CH_3)_3SiCH(CH_3)CH{=}CHCH$$

$$CH_2{=}CHCH{=}CHCH_3 \xrightarrow{HSiCH_3Cl_2} CH_3CH{=}CHCH(SiCl_2CH_3)CH_3 \xrightarrow{CH_3MgCl} (CH_3)_3SiCH(CH_3)CH{=}CHCH$$

Идентичность двух образцов α-метилбутен-2-ил триметилсилана, синтезированных этими двумя различными путями, была установлена на основании совпадения их спектров комбинационного рассеяния света (КРС).

Присоединение метилдихлорсилана к несопряженному диену — диаллилу — проходит довольно энергично, однако наряду с ожидаемым ε-гексенилметилдихлорсиланом был получен гексенилметилдихлорсилан с иным положением кратной связи по отношению к атому кремния, что было установлено после метилирования и анализа спектров КРС. Применение в настоящей работе практически гомогенного катализатора Спайера [9] вместо платины на угле позволило избежать жестких условий проведения реакций, требующих автоклавной аппаратуры, и проводить все присоединения метилдихлорсилана к диеновым и ацетиленовым соединениям при атмосферном давлении кипячением компонентов реакции в обычной колбе. Что касается присоединения гидрид-

силанов к производным ацетилена, то в литературе [10—16] приведено незначительное количество примеров, в подавляющем случае без доказательства строения получаемых соединений.

В настоящей работе мы осуществили присоединение метилдихлорсилана к фенилацетилену, гексину, этилдиметилэтинилсилану и изопропоксиацетилену. Порядок присоединения к фенилацетилену был доказан сравнением спектров КРС полученного таким образом β-(триметилсилил) стирола со спектром заведомого α(триметилсилил) стирола, полученного нами [17] ранее:

$$C_6H_5C{\equiv}CH + HSiCl_2CH_3 \longrightarrow C_6H_5CH{-}CHSiCl_2CH_3 \xrightarrow{CH_3MgCl} C_6H_5CH{=}CHSi(CH_3)_3.$$

Для целей сравнения мы также синтезировали β-(триметилсилил) стирол магнийорганическим путем, предложенным Зоммером [18]:

$$C_6H_5CH{=}CHMgBr + ClSi(CH_3)_3 \longrightarrow C_6H_5CH{=}CHSi(CH_3)_3.$$

Однако этим методом чистого β-(триметилсилил)стирола получить не удается, так как в нем, на основании спектров КРС, всегда присутствует $C_6H_5C{\equiv}CSi(CH_3)_3$.

К гексину метилдихлорсилан присоединяется с образованием α-гексенилметилдихлорсилана, что было также установлено на основании анализа спектров КРС

$$C_4H_9C{\equiv}CH + HSiCl_2CH_3 \longrightarrow C_4H_9CH{=}CHSiCl_2CH_3 \longrightarrow C_4H_9CH{=}CHSi(CH_3)_3.$$

Присоединение метилдихлорсилана к этинилдиметилэтилсилану привело к получению соединения, которое обладает всеми характерными особенностями (большая экзальтация *MR* [19] и специфика спектров КРС [20]) 1,2-дисилилзамещенных этиленов [21]

$$C_2H_5(CH_3)_2SiC{\equiv}CH + HSiCH_3Cl_2 \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_2H_5(CH_3)_2SiCH{=}CHSiCH_3Cl_2 \xrightarrow{CH_3MgCl} C_2H_5(CH_3)_2SiCH{=}CHSi(CH_3)_3$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2-(Метилдихлорсилил)пентен-3 $Cl_2CH_3Si\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H_3CH{=}CHCH_3$. В колбе, снабженной обратным холодильником и термометром, подогрето 15 *мл* смеси, состоящей из 112 *г* метилдихлорсилана, 65 *г* пиперилена и 1 *мл* катализатора Спайера [9] (0,1 *N* раствора $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ в изопропиловом спирте). После начала реакции (повышение температуры кипения) добавлена остальная часть смеси так, чтобы температура в колбе не повышалась выше 100—120°. После 5-часового кипячения, на колонке выделено 75 *г* 2-(дихлорметилсилил)пентена-3 с т. кип. 163—165°; n_D^{20} 1,4517; d_4^{20} 1,0285; найдено *MR* 48,01; вычислено *MR* 47,6; выход 43%.

2-(Триметилсилил)пентен-3 $(CH_3)Si_3\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCH{=}CHCH_3$ А. К 48 *г* магния, помещенных в 1,2 *л* абсолютного эфира в течение 5 час., добавлена смесь, состоящая из 108 *г* триметилхлорсилана и 150 *г* 2-хлорпентена-3 [22]. После 10-часового кипячения содержимое колбы разложено

водой. Эфирный слой совместно с эфирными вытяжками из водного слоя высушены хлористым кальцием. Разгонкой на колонке получено 72 *г* 2-(триметилсилил) пентена-3 с т. кип. 131,5° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4285; d_4^{20} 0,7523; найдено 48,72; вычислено *MR* 48,33; выход 51%. Найдено: C 67,41; 67,40; H 12,86; 12,97; Si 19,64; 19,62%. $C_8H_{12}Si$. Вычислено: C 67,60; H 12,68; Si 19,72%.

Кроме того, выделено 32 *г* фракции, в которой нет кремния, с т. кип. 151—151,5° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4385, d_4^{20} 0,7604, которая, вероятно, является диеном $C_{10}H_{18}$. Найдено: C 86,01; 85,80; H 13,17; 13,21%. $C_{10}H_{18}$. Вычислено: C 86,87; H 13,12%.

Б. К CH_3MgCl, полученному из 25 *г* магния в 0,5 *л* эфира, добавлено на колонке 29 *г* 2-(триметилсилил) пентена-3 с т. кип. 133—134°; содержимое колбы разложено водой и после обычных обработок выделено на колонке 29 *г* 2(триметилсилил) пентена-3 с т. кип. 133—134°; n_D^{20} 1,4260; d_4^{20} 0,7505; найдено *MR* 48,50; вычислено *MR* 48,33; выход 50%.

Спектр КРС: 153 (2), 242 (3ш), 299 (0ш), 362 (3р), 391 (0), 448 (2), 477 (3), 556 (4ш. дв.), 605 (10ш), 695 (5ш), 752 (0), 805 (1), 845 (1), 853 (1ш), 967 (0ш), 1041 (1ш), 1105 (0ш), 1163 (5 оч.ш), 1255 (4ш), 1308 (4ш), 1376 (3р), 1415 (2ш), 1460 (4ш), 1662 (10), 2900 (10), 2961 (10), 3009 (1).

Полученный спектр в основном совпадает со спектром этого же вещества, полученного способом А.

Присоединение метилдихлорсилана к диаллилу. К 100 *г* диаллила с 0,5 *мл* катализатора Спайера добавлено 131 *г* метилдихлорсилана с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше ~70°. Перегонкой под вакуумом выделено 132 *г* вещества с т. кип. 112—113° (75 *мм*); n_D^{20} 14523; d_4^{20} 1,0067; найдено *MR* 52,87; вычислено *MR* 52,22; выход 55%. Кроме того, выделено 42 *г* вещества, выкипающего при 210—211° (продукт присоединения двух молей $HSiCl_3$). Метилирование 80 *г* фракции с т. кип. 112—113° (75 *мм*) было проведено CH_3MgCl, полученным в 1 *л* эфира из 24 *г* магния. После обычных обработок разгонкой на колонке получено 39 *г* гексенилтриметилсилана с т. кип. (75 *мм*); n_D^{20} 14,523; d_4^{20} 1,0067; найдено *MR* 52,87; вычислено *MR* 52,22; *MR* 52,96; выход 61%. В спектрах КРС этого вещества обнаружено две частоты равной интенсивности, относящиеся к кратной связи (1639 и 1672 $см^{-1}$). Первая частота характерна для двойной связи на конце цепи, а вторая частота — для связи посреди цепи.

β-Стирилметилдихлорсилан $C_6H_5CH{=}CHSiCl_2CH_3$. Смесь, состоящая из 24,5 *г* фенилацетилена, 28,2 *г* метилдихлорсилана и 0,5 *мл* катализатора Спайера, подогрета 4 часа, пока температура не поднялась до 180°. Разгонкой под вакуумом выделено 30 *г* β-стирилдихлорметилсилана с т. кип. 127° (20 *мм*); n_D^{20} 1,5477; d_4^{20} 1,1634; найдено *MR* 59,45; вычислено *MR* 59,31; выход 58%. Найдено: Si 12,64; 12,94%. $C_9H_{10}SiCl_2$. Вычислено: Si 12,66%.

β-Стирилтрихлорсилан $C_6H_5CH = CHSiCl_3$. В условиях предыдущего опыта из 35,5 *г* фенилацетилена и 50 *г* кремнехлороформа получено 52 *г* β-стирилтрихлорсилана; выход 61%; т. кип. 133° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5575; d_4^{20} 1,2848; найдено *MR* 59,58; вычислено *MR* 59,94.

β-Стирилтриметилсилан $C_6H_5CH = CHSi(CH_3)_3$. К CH_3MgCl, полученному в 200 *мл* эфира из 7 *г* магния, добавлено 29 *г* β-стирилметилдихлорсилана. После обычных обработок, разгонкой на колонке, получено 17 *г* β-стирилтриметилсилана с т. кип. 96—97° (12 *мм*); n^{20} 1,5214; d_4^{20} 0,8886; найдено *MR* 60,45; вычислено *MR* 60,41; выход 72%.

Спектр КРС: 148 (1), 175 (0), 197 (1), 232 (1), 301 (0), 406 (0), 570 (4), 613 (1), 622 (5), 695 (2), 729 (1), 823 (3ш), 1001 (9), 1030 (3), 1155 (2), 1175 (4ш), 1215 (10), 1248 (0ш), 1304 (1), 1332 (4), 1405 (0), 1444 (2), 1492 (2ш), 1574 (5р), 1603 (20), 2895 (6ш), 2955 (5), 3054 (2).

Спектр КРС: $C_6H_5C(=CH_2)Si(CH_3)_3$: 148 (2), 194 (0), 240 (0), 297 (0), 432 (1), 508 (0), 611 (8), 622 (1), 692 (1ш), 783 (0), 840 (1), 973 (0), 1000 (10), 1030 (2), 1066 (0), 1101 (2) 1156 (1), 1178 (1ш), 1231 (4ш), 1251 (0), 1285 (0ш), 1398 (3 ш), 1488 (1 ш), 1571 (2) 1599 (10), 2896 (5ш), 2958 (4ш), 2992 (0), 3057 (1).

α-Гексенилдихлорметилсилан $CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CHSi(CH_3)Cl_2$. Смесь, состоящая из 13 *г* гексина, 20 *г* метилдихлорсилана и 1 *мл* катализатора Спайера, кипятилась 30 час. Перегонкой под вакуумом выделено 9 *г* α-гексенилметилдихлорсилана с т. кип. 82,5° (17 *мм*); n_D^{20} 1, 4492; d_4^{20} 1,0196; найдено *MR* 51,68; вычислено *MR* 52,22; выход 28%. Найдено: Si 14,21; 13,94%. $C_7H_{14}SiCl_2$. Вычислено: Si 14,24%.

α-Гексенилтриметилсилан $CH_3CH_2CH_2CH_2CH{=}CHSi(CH_3)_3$. К CH_3MgCl, полученному в 200 *мл* эфира из 5 *г* магния CH_3MgCl, добавлено 13,5 *г* α-гексенилдихлорметилсилена. После 3-часового кипячения и обычных обработок получено на колонке 6,7 *г* α-гексенилтриметилсилана с т. кип. 159°; n_D^{20} 1,4225; d_4^{20} 0,7549; найдено *MR* 52,67; вычислено *MR* 52,96; выход 62%.

Этинилдиметилэтилсилан [23] $CH{\equiv}CSi(CH_3)_2C_2H_5$. Через 200 *мл* тетрагидрофурана, помещенных в 1,5 *л* колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, барботировался ацетилен и одновременно добавлялся этилмагнийбромид, полученный из 24 *г* магния и 108 *г* бромистого этила в 300 *мл* тетрагидрофурана. Добавление C_2H_5MgBr проводилось порциями по 8 *мл* через 5 мин., на что потребовалось 4 часа. Затем в образовавшийся этинилмагнийбромид добавлено 50 *г* этилдиметилхлорсилана и кипячение содержимого колбы длилось 15 час. с перерывом на ночь. После разложения водой и обычных обработок ректификацией на колонке выделено 38 *г* этинилдиметилэтилсилана с т. кип. 83,2° (751 *мм*); n_D^{20} 1,4082; d_4^{20} 0,7435; найдено *MR* 37,26; вычислено *MR* 37,81; выход 83,5%. Найдено: C 64,24; 64,19; H 10,73; 10,58; Si 24,90; 24,72. $C_6H_{12}Si$. Вычислено: C 64,20; H 10,77, Si 25,02%.

Спектр КРС: 144 (6ш), 221 (3ш), 248 (1), 272 (1), 292 (2), 314 (0), 350 (2), 387 (2) 422 (0), 457 (2), 491 (0), 546 (6), 566 (3), 640 (4), 675 (2ш), 700 (31ш), 786 (3ш), 911 (1) 976 (2), 1019 (3ш) 1129 (0), 1149 (0ш), 1201 (0ш), 1242 (2), 1259 (2), 1410 (4ш), 1461 (3ш) 2060 (10), 2880 (4), 2904 (8), 2938 (2), 2964 (8), 3260 (2).

1-(Диметилэтилсилил)-2-(метилдихлорсилилил)этилен $C_2H_5(CH_3)_2SiCH{=}CHSiCl_2CH_3$. К 26 *г* этинилэтилдиметилсилану добавлено 0,5 *мл* катализатора Спайера и ~5 *мл* метилдихлорсилана из общего количества в 27 *г*. Легкое подогревание смеси через несколько минут вызвало бурную реакцию со вскипанием. Добавление остального количества метилдихлорсилана проводилось при размешивании с такой скоростью, чтобы температура содержимого колбы держалась на уровне ~90°. Вакуумной перегонкой на следующий день выделено 28 *г* $Cl_2CH_3SiCH{=}CHSi(CH_3)_2C_2H_5$ с т. кип. 104° (45 *мм*); n_D^{20} 1,4590; d_4^{20} 0,9861; найдено *MR* 62,73; вычислено *MR* 61,73; выход 53%.

1-(Этилдиметилсилил)-2-(триметилсилил)этилен $C_2H_5(CH_3)_2SiCH{=}CHSi(CH_3)_3$. К CH_3MgCl, приготовленному из 10 *г* магния в 320 *мл* эфира, добавлено 26 *г* $Cl_2CH_3SiCH{=}CHSi(CH_3)_2C_2H_5$. После 2-часового кипячения, обычных обработок, разгонкой на колонке выделено 16,5 *г* $(CH_3)_3SiCH{=}CHSi(CH_3)_2C_2H_5$ с т. кип. 166° (762 *мм*); n_D^{20} 1,4380 d_4^{20} 0,7730; найдено *MR* 63,32; вычислено *MR* 62,33; выход 77,2%.

Спектр КРС: 148 (2), 185 (3 ш), 231 (3 ш), 284 (1), 326 (2), 364 (0), 593(5), 609 (10), 640 (0), 674 (1), 696 (5 ш), 771 (0ш), 795 (1ш), 843 (2ш), 974 (1ш), 1017 (2ш), 1140 (2ш), 1198 (3 ш), 1230 (2), 1254 (3), 1297 (6), 1323 (0), 1382 (0), 1417 (3 ш), 1464 (2ш), 1557 (4ш), 2898 (10 ш.), 2961 (10).

Снятие и анализ спектров КРС были проведены Л. Лейтес, за что мы приносим ей большую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Метилдихлорсилан присоединяется в присутствии катализатора Спайера к пиперилену в положении 1,4 с образованием 2-(дихлорметилсилил)бутена-3.

2. Присоединение CH_3SiCl_2H к разнообразным монозамещенным ацетилена происходит таким образом, что силильная группа присоединяется исключительно к гидрогенизированному атому углерода, осуществляющему тройную связь.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Bailej, A. N. Pines, Ind. and Engng Chem. **46**, 2363 (1954).
2. A. J. Barry, L. De Pree, I. W. Gilkey, D. E. Hook, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2916 (1947); пат. США 2626271 (1953).
3. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Г. В. Одабашян, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1206.
4. L. A. Goldblatt, D. M. Oldroyd, пат. США 2533240 (1950); Chem. Abstrs **45**, 2262 (1951).
5. R. D. Lipscomb, пат. США 2570462 (1951); Chem. Abstrs **46**, 6141 (1952).
6. G. H. Wagner, пат. США 2637738 (1953); Chem. Abstrs **48**, 8254 (1954).
7. J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 976 (1957).
8. J. L. Speier, R. Zimmerman, J. Webster, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2279, (1956).
9. J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, J. Amer. Soc. **79**, 974 (1957).
10. F. Mackenzie, L. Spialter, N. Schofman, Англ. пат. 684579; Chem. Abstr **48**, 2761 (1954).
11. C. A. Burkhard, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1402 (1950).
12. R. A. Benkeser, R. A. Hickner, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5298 (1958).
13. А. Д. Петров и С. И. Садых-Заде, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 513.
14. Л. Л. Щуковская, А. Д. Петров и Ю. П. Егоров, Ж. общ. химии **26**, 3338 (1956).
15. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская, С. И. Садых-Заде и Ю. П. Егоров, Докл. АН СССР **115**, 522 (1957).
16. C. L. Agre, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 300 (1949).
17. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и В. Г. Глуховцев, Ж. общей химии **27**, 1535 (1957).
18. L. H. Sommer, D. L. Bailey, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 1613 (1954).
19. В. Ф. Миронов и Г. И. Никишин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1080.
20. Ю. П. Егоров, Л. А. Лейтес и В. Ф. Миронов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 510.
21. В. Ф. Миронов, Химия и практическое применение кремнеорганических соединений, вып. I, Л., 1958, стр. 129.
22. А. Н. Пудовик и Н. Б. Шарапова, Ж. общ. химии **25**, 589 (1955).
23. Л. Л. Щуковская и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 1011.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Е. А. ЧЕРНЫШЕВ, М. Е. ДОЛГАЯ и А. Д. ПЕТРОВ

НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ КРЕМНЕУГЛЕВОДОРОДОВ С РАЗЛИЧНЫМ ПОЛОЖЕНИЕМ АРОМАТИЧЕСКОГО КОЛЬЦА ОТНОСИТЕЛЬНО АТОМА КРЕМНИЯ

Несмотря на значительную лабильность связи $Si—C_{арил}$ к действию электрофильных реагентов успешное нитрование различных $R_3Si-C_6H_5$ было проведено несколькими исследователями. Еще в 1935 г. Киппинг и Куза [1] сообщили о нитровании фенилсиланов азотной кислотой на холоду в растворителе. Долгов и Панина [2] пронитровали триэтилфенилсилан дымящей HNO_3, разбавленной десятикратным количеством уксусного ангидрида, при 0°. Однако эти авторы не выделяли орто-, мета- и пара-изомеров. Недавно Спайер [3] провел нитрование триметилфенилсилана дымящей азотной кислотой в уксусном ангидриде при 25—70° и 0—10°. Все изомеры были разделены точной разгонкой, причем отношения орто-, мета-, пара-изомеров составляли 26,6 : 41,7 : 31,6 при 0—10° и 32,5 : 34,7 : 32,7 при 25—70°. Нитрование прошло количественно, однако триметилфенилсилан примерно на 10% расщеплялся азотной кислотой по связи $Si — C_{арил}$ с образованием нитробензола. Таким образом, триметилсилильная группа в триметилфенилсилане проявляет себя слабым орто-пара-ориентантом, т. е. является слабой электронодонорной группой. О незначительной величине ориентирующего эффекта также и триэтилсилильной группы свидетельствует тот факт, что при нитровании триэтилтолилсилана определяющим фактором введения нитрогруппы в то или иное положение являлось положение радикала метила [4]. Нитрование ароматических кремнеуглеводородов можно проводить также нитратом меди в уксусном ангидриде [5], однако в этом случае при примерно таком же соотношении изомеров в два раза увеличивается процент расщепления связи $Si—C_{арил}$. Этим методом пронитрованы как триметилфенилсилан, так и триметилбензилсилан [5].

Таким образом, при действии HNO_3 на триалкилфенилсилан возможна атака последнего как по связям C—H ароматического кольца, так и по связи $Si—C_{арил}$. Однако скорость первой реакции выше скорости второй, а связь $Si—C_{арил}$ при наличии в фенильном кольце такого сильного электроакцепторного заместителя, как группа NO_2 (константа Гаммета $\sigma^{p}_{NO_2}=0{,}778$; $\sigma^{м}_{NO_2}=0{,}710$) [6], достаточно стабильна к действию HNO_3, что и обуславливает успешность нитрования.

Способность связи $Si—C_{арил}$ расщепляться под действием HNO_3 с образованием нитроарила и силанола [3, 5, 7] была использована Динс и Иборн [8] для получения нитрофенилсиланов с определенным положением нитрогруппы. Так, при расщеплении азотной кислотой бис-(*p*-триметилсилил)бензола был получен с выходом 82% *p*-нитрофенилтриметилсилан. Этот метод безусловно имеет определенный интерес для синтеза замещенных нитроарилов.

Спайером [3] методом «конкурирующих» реакций при нитровании смеси триметилфенилсилана и бензола была определена относительная активность орто-, мета- и пара-позиций в триметилфенилсилане, оказавшаяся равной 1,3; 2,0; 3,1, если активность любой связи С—Н бензола принять за 1. Это еще раз подтверждает электронодонорный характер триметилсилильной группы и находится в хорошем согласии с данными по уменьшению силы уксусной и пропионовой кислот при замене на группу $(CH_3)_3Si$ — атомов водорода в α- или β-положении к карбоксильной группе [9]. Однако данные Спайера находятся в противоречии с данными Чатт и Вильямс [10], которые показали, что *p*-триметилсилилбензойная кислота является более сильной кислотой, нежели бензойная, т. е. в этом случае триметилсилильная группа ведет себя как электроноакцепторная. Авторы объясняют этот факт тем, что $Si—C_{арил}$ в *p*-триметилсилилбензойной кислоте имеет характер двойной связи за счет смещения π-электронного облака ароматического кольца в сторону атома кремния и, следовательно, понижения электронной плотности кольца

$$(CH_3)_3\overline{Si}=C_6H_4=C\begin{matrix}O^+\\OH\end{matrix}$$

В случае триметилфенилсилана, очевидно, этого явления не наблюдается.

Задачей нашего исследования являлось нитрование методом «конкурирующих» реакций в смеси с бензолом кремнеуглеводородов $(CH_3)_3Si(CH_2)\ C_6H_5$ при $n=1, 2, 3, 4$ с целью определения соотношения изомеров, а также относительной активности этих кремнеуглеводородов и орто-, мета- и пара-позиций в каждом из них по отношению к бензолу, если активность каждой из его связей С—Н принять за 1. Нитрование проводилось дымящей азотной кислотой в уксусном ангидриде при 0°. При разгонках полученных продуктов соответственно нитротолуола, этилнитробензола, пропилнитробензола и бутилнитробензола обнаружено не было; следовательно, расщепления связи Si—C не происходило. Выходы нитропроизводных составляли от 54 до 74% от теорет. При нитровании триметилбензилсилана нитратом меди общий выход нитропроизводных составлял 64%. Во всех случаях были получены только орто- и пара-изомеры. В табл. 1 приводятся соотношения изомеров в процентах, полученные во всех случаях.

Таблица 1

Изомер	Формула кремнеуглеводорода				
	$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_5$ с $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$	$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_5$ с HNO_3	$(CH_3)_3Si(CH_2)_2C_6H_5$ с HNO_3	$(CH_3)_3Si(CH_2)_2C_6H_5$ с HNO_3	$(CH_3)_3Si(CH_2)_4C_6H_5$ с HNO_3
Орто-	78,1	85,0	45,8	49,2	64,9
Пара-	21,9	15,0	54,2	50,8	35,1

Обращает на себя внимание факт получения очень большого количества орто-изомера при нитровании триметилбензилсилана. Очевидно, это не случайно. Общеизвестна способность кремнеорганических соединений давать комплексные соединения; координационное число кремния шесть при валентности, равной четырем. Молекула кремнеуглеводорода и ион нитрония образуют, по-видимому, реакционный комплекс,

в котором атом кремния связан с кислородом иона нитрония:

$$\begin{array}{c} -\overset{|}{Si}\cdots O \\ \quad\ \ \vdots \\ -C-\ \ {}^{+}N{:}O \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

При наличии такого комплекса безусловно облегчена атака именно орто-положения, чем и объясняется большое количество орто-изомера.

Интересные данные получены при определении по методу Ингольда [11] относительной активности ароматических колец исследованных соединений. Эти данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Отношение	Вещество					
	C_6H_6	$(CH_3)_3SiC_6H_5$	$(CH_3)_3SiCH_2C_6H_5$	$(CH_3)_3Si(CH_2)_2C_6H_5$	$(CH_3)_3Si(CH_2)_3C_6H_5$	$(CH_3)_3Si(CH_2)_4C_6H_5$
K вещества : K бензола	1	1,64	77,2	8,87	10,62	18,96

Как видно из табл. 2, в ряду $(CH_3)_3Si(CH_2)_n$—C_6H_5 необычно большой реакционной способностью обладает соединение с $n=1$, т. е. то, в котором ароматическое кольцо находится в β-положении к атому кремния. Такое резкое увеличение реакционной способности этого соединения не может быть объяснено лишь индукционным влиянием заместителя, ибо в таком случае должно было бы наблюдаться монотонное возрастание реакционной способности соединений в гомологическом ряду при переходе от соединения с $n=0$ к соединению с $n=1$, $n=2$ и т. д.

Пространственные факторы для данного гомологического ряда также не играют большой роли. Следовательно, мы здесь наблюдаем явление сопряжения связи Si—C с ароматическим кольцом, находящимся к ней в β-положении, аналогично явлению сопряжения связи Si—C с двойной связью или связью C—Cl, находящимися в положении 1—4 [12—15]. Были определены также по методу Ингольда [11] и относительные реакционные способности орто-, мета- и пара-позиций изученных кремнеуглеводородов. Используя также и литературные данные [3, 16], можно привести следующий интересный ряд:

Заместитель	орто	мета	пара
— (бензол, 1)	1; 1	1; 1	1
$COOC_2H_5$	0,0026; 0.0026	0.0079; 0.0079	0,0009
Cl	0,030; 0,030	0.00; 0,00	0,106
CH_3	43; 43	3,0; 3.0	55
$Si(CH_3)_3$	1,3; 1,3	2,0; 2.0	3,1
$CH_2Si(CH_3)_3$	182,1; 182,1	0,00; 0.00	48,2
$(CH_2)_2Si(CH_3)_3$	8,85; 8,85	0,00; 0,00	21,72
$(CH_2)_3Si(CH_3)_3$	7,68; 7,68	0,00; 0,00	16,02
$(CH_2)_4Si(CH_3)_3$	26,4; 26.4	0,00; 0,00	25,62

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нитрование триметилбензилсилана и бензола азотной кислотой. В колбу, снабженную обратным холодильником и капельной воронкой помещалось 78 *г* (1*М*) бензола, 164 *г* (1*М*) триметилбензилсилана и 107 *г* уксусного ангидрида. Реакционная смесь была охлаждена до —10°. Смесь 75 *г* (1,05 *М*) 90%-ной дымящей HNO_3 и 152 *г* уксусного ангидрида была также охлаждена до —10° и при этой температуре медленно в течение 2,5 час. прикапывалась в реакционную колбу. После прибавления всего количества азотной кислоты температура смеси —10° поддерживалась еще в течение 2,5 час., после чего смесь на ночь помещалась в холодильник. Через 14 час. температура смеси была —1°. Содержимое колбы было вылито в смесь льда и 28%-ного аммиака. Органический слой высушен $CaCl_2$ и разогнан. При разгонке выделено: 1) 75,8 *г* (0,972 *М*) бензола с т. кип. 79,5—80° (754 *мм*); 2) 58,1 *г* (0,360 *М*) триметилбензилсилана с т. кип. 191—192° (754 *мм*); n_D^{20} 1,5038; 3) 1,3 *г* (0,0106 *М*) нитробензола с т. кип. 74—75,5° (10 *мм*); n_D^{20}1,5520; 4) 99,8 *г* (0,477 *М*) *о*-нитробензилтриметилсилана с т. кип. 121° (10 *мм*); n_D^{20}1,5260; d_4^{20}1,0460. Литературные данные [5]: т. кип. 125° (10 *мм*); n_D^{20}1,5276; d_4^{20}1,045; 5) 17,5 *г* (0,084 *М*) *р*-нитробензилтриметилсилана с т. кип. 142° (10 *мм*); n_D^{20}1,5428; d_4^{20}1,0700. Литературные данные [5]: т. кип. 147 (10 *мм*); n_D^{20}1,5423; d_4^{20}1,069. Остаток 18,9 *г*.

Нитрование β-фенилэтилтриметилсилана и бензола азотной кислотой. Условия проведения реакции были строго идентичными с условиями предыдущего опыта. Для реакции была использована смесь 78 *г* (1 *М*) бензола, 178 *г* (1 *М*) β-фенилэтилтриметилсилана и 107 *г* уксусного ангидрида. В качестве нитрующей смеси была использована смесь 75 *г* (1,05 *М*) 90%-ной дымящей HNO_3 и 152 *г* уксусного ангидрида. При разгонке было выделено: 1) 68,3 *г* (0,876 *М*) бензола с т. кип. 78—79,5° (748 *мм*); 2) 48,4 *г* (0,272 (*М* триметил-β-фенилэтилсилана с. т. кип. 77—78° (7,5 *мм*); n_D^{20}1,4874; 3) 14,2 *г* (0,116*М*) нитробензола с т. кип. 74—76° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5525; 4) 68,0 *г* (0,305 *М*) β-(*о*-нитрофенил) этилтриметилсилана с т. кип. 118—119° (5 *мм*): n_D^{20}1,5124; d_4^{20}1,0254. Найдено: С 58,98; 58,83; Н 7,58; 7,46; Si 12,35; 12,48%. $C_{11}H_{17}SiNO_2$. Вычислено: С 59,19; Н 7,62; Si 12,55%. 5) 80,2 *г* (0,360*М*) β-(*р*-нитрофенил) этилтриметилсилана с. т кип. 135°(5 *мм*): n_D^{20}1,5211; d_4^{20}1,0271. Найдено: С 58,75; 59,11; Н 7,68; 7,73; Si 12,24; 12,36%. $C_{11}H_{17}SiNO_2$. Вычислено: С 59,19; Н 7,62; Si 12,55%. Остаток 14,8 *г*.

Нитрование γ-фенилпропилтриметилсилана и бензола азотной кислотой. γ-Фенилпропилтриметилсилан был синтезирован присоединением кремнехлороформа к алкилбензолу в присутствии H_2PtCl_6 с последующим метилированием CH_3MgBr продукта присоединения; имел следующие свойства: т. кип. 56° (2 *мм*); n_D^{20}1,4853, d_4^{20}0,8684.

Для реакции была использована смесь 78 *г* (1 *М*) бензола, 192 *г* (1 *М*) γ-фенилпропилтриметилсилана и 107 *г* уксусного ангидрида. Нитрующей смесью служила смесь 75 *г* (1,05 *М*) 90%-ной дымящей HNO_3 и 152 *г* уксусного ангидрида. Реакция проводилась строго в тех же условиях, что и в первом опыте. При разгонке было выделено: 1) 66,1 *г* (0,847 *М*) бензола с т. кип. 78—79,5° (749 *мм*); 2) 17,5 *г* (0,142 *М*) нитробензола с т. кип. 99—101° (27 *мм*); n_D^{20}1,5518; 3) 42,8 *г* (0,223 *М*) γ-фенилпропилтриметилсилана с т. кип. 90—91° (7 *мм*); n_D^{20}1,4850; 4) 86,6 *г* (0,366 *М*) γ-(*о*-нитрофенил) пропилтриметилсилана с т. кип. 130—131° (5 *мм*); n_D^{20}1,5085; d_4^{20} 1,0098. Найдено: С 60,62; 60,68; Н 8,06; 8,10; Si 11,56; 11,48%. $C_{12}H_{19}SiNO_2$. Вычислено: С 60,76; Н 8,02; Si 11,81%; 5) 89,7 *г* (0,378 *М*) γ-(*р*-нитрофенил)пропилтриметилсилана с т. кип. 140° (5 *мм*); n_D^{20}1,5151; d_4^{20}1,0112. Найдено: С 60,88; 60,85; Н 7,98; 8,02; Si 11,80; 11,89%. $C_{12}H_{19}SiNO_2$. Вычислено: С 60,76; Н 8,02; Si 11,81%. Остаток 6,4 *г*.

Нитрование δ-фенилбутилтриметилсилана и бензола азотной кислотой. δ-Фенилбутилтриметилсилан был синтезирован присоединением кремнехлороформа к γ-бутенилбензолу в присутствии H_2PtCl_6 с последующим метилированием CH_3MgBr продукта присоединения; он имел следующие свойства: т. кип. 91—92° (3 *мм*); n_D^{20}1,4828; d_4^{20}0,8656.

Для реакции была использована смесь 78 *г* (1,0 *М*) бензола, 206 *г* (1,0 *М*) δ-фенилбутилтриметилсилана и 107 *г* уксусного ангидрида. Нитрующей смесью служила смесь 75 *г* (1,05 *М*) 90%-ной дымящей HNO_3 и 152 *г* уксусного ангидрида. Реакция проводилась строго в тех же условиях, что и в первом опыте. При разгонке было выделено: 1) 72,8 *г* (0,933 *М*) бензола с т. кип. 78—80° (750 *мм*); 2) 6,1 *г* (0,048 *М*) нитробензола с т. кип. 95—96° (20 *мм*); n_D^{20}1,5520; 3) 76,1 *г* (0,369 *М*) δ-фенилбутилтриметилсилана с т. кип. 93° (4 *мм*); n_D^{20}1,4870; 4) 88,7 *г* (0,352 *М*) δ-(*о*-нитрофенил)бутилтриметилсилана с т. кип. 135° (5 *мм*); n_D^{20}1,5048: d_4^{20}1,0003. Найдено: С 62,14; 61,95; Н 8,54; 8,23, Si 11,29, 11,65%. $C_{13}H_{21}SiNO_2$. Вычислено: С 62,15; Н 8,37; Si 11,15%; 5) 47,5 *г* (0,190 *М*) δ-(*p*-нитрофенил) бутилтриметилсилана с т. кип. 149° (5 *мм*); n_D^{20}1,5116; d_4^{20}0,9991. Найдено: С 62,10; 61,98; Н 8,24; 8,36; Si 11,20; 11,38%. $C_{13}H_{21}SiNO_2$. Вычислено; С 62,15; Н 8,37; Si 11,15%. Остаток 14,3 *г*.

ВЫВОДЫ

1. Методом «конкурирующих» реакций определена относительная реакционная способность в реакции нитрования ряда ароматических кремнеуглеводородов с различным положением ароматического кольца относительно атома кремния.

2. Полученные результаты подтверждают наличие сопряжения связи Si—С и ароматического кольца в триалкилбензилсиланах.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. F. S. Kipping, N. W. Cusa, J. Chem. Soc., **1935**, 1088.
2. Б. Н. Долгов и О. К. Панина, Ж. общ. химии **18**, 1129 (1948).
3. J. L. Speier, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 2930 (1953).
4. R. A. Benkeser, H. Landesman, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 904 (1954).
5. R. A. Benkeser, P. E. Brumfield, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4770 (1951).
6. H. Dare, McDaniel, H. C. Brown, J. Organ. Chem. **23**, 420 (1958).
7. V. Chvalovsky, V. Bazant, Collect. Czechosl. chem. commun. **16**, 580 (1951).
8. F. B. Deans, C. Eaborn, J. Chem. Soc. **1957**, 498.
9. L. H. Sommer, J. R. Gold, G. M. Goldbery, N. C. Marans, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1509 (1949).
10. J. Chaff, A. Williams, J. Chem. Soc. **1954**, 4403.
11. C. K. Ingold, M. S. Smith, J. Chem. Soc. **1938**, 905.
12. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Е. А. Чернышев, Успехи химии **26**, 292 (1957).
13. А. Д. Петров, Ю. П. Егоров, В. Ф. Миронов, Г. И. Никишин и А. А. Бугоркова, Изв. АН ССР. Отд. хим. н. **1956**, 50.
14. Е. А. Чернышев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 80.
15. Е. А. Чернышев и М. Е. Долгая, Ж. общ. химии **29**, 1850 (1959).
16. M. L. Bird, C. K. Ingold, J. Chem. Soc. **1938**, 918.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

С. И. ЗАВЬЯЛОВ и Г. В. КОНДРАТЬЕВА

ХИМИЯ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА

СООБЩЕНИЕ 5. О ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЭНОЛЬНЫХ ЭФИРОВ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Известно, что дигидрорезорцин и его производные при действии диазометана [1—3] или спиртов [4] в присутствии кислого катализатора легко образуют энольные эфиры, которые представляют собой жидкие или низкоплавкие кристаллические вещества, чувствительные к гидролитическому действию кислот и щелочей [3]. В последние годы энольные эфиры дигидрорезорцина нашли широкое применение в органическом синтезе, в частности в синтезе стероидных соединений и их аналогов [4—7].

Представляло интерес изучить более детально химические свойства энольных эфиров дигидрорезорцина, которые характеризуются своеобразным сочетанием функциональных групп в циклической системе.

(II) $\xleftarrow{Br_2}$ (I) $\xrightarrow{Li;\ жидкий\ NH_3}$ циклогексанон

(I) $\xrightarrow{HCOOC_2H_5,\ Na}$ (V)

(I) $\xrightarrow{Na,\ (COOC_2H_5)_2}$ (IV)

(II) $\xrightarrow{сода}$ (III)

(III) $\xrightarrow{HCl,\ H_2O}$ (VII); (VII) $\xrightarrow{CH_2N_2}$ (III)

(IV) $\xrightarrow{KOH,\ H_2O}$ дигидрорезорцин

(IV) $\xrightarrow{HCl,\ H_2O}$ (VI)

Из анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что кетонный характер карбонильной группы энольных эфиров дигидрорезорцина менее ясно выражен, чем у обычных циклических кетонов. Так, например, финским исследователям не удалось получить 2,4-динитрофенилгидразона энольного эфира 2-метилдигидрорезорцина (VIII) [3]. Ранее отмечалось также, что реакция 6-магнийбромнеролина с энольным эфиром (VIII) в эфирно-бензольной среде проходит почти исклю-

(IX) $\xleftarrow{Br_2}$ (VIII) $\xrightarrow{Li, жидкий\ NH_3}$

(VIII) $\xrightarrow{CH_3O-C_{10}H_6-MgBr}$ (XI) R=CH_3; (XII) R=H

(IX) $\xrightarrow{сода}$ $\xrightarrow{-HBr}$ (X) $\xrightarrow{HCl,\ H_2O}$ (XIII)

$\xrightarrow{Br_2\ или\ NBS}$ (XIV); (XIV) $\xrightarrow{сода,\ H_2O}$

чительно с участием энольной формы кетона [6]. В подтверждение этих данных нами найдено, что энольные эфиры (I) и (VIII) не дают семикарбазонов даже при 24-часовом стоянии с семикарбазидом в спиртовой или водной среде. Однако проведение реакции 6-магнийбромнеролина с энольным эфиром (VIII) в тетрагидрофуране [8] позволило нам в значительной степени подавить энолизируемость кетона (VIII) в условиях гриньяровского синтеза и получить после гидролиза соляной кислотой нормальный продукт (XI).

Энольный эфир дигидрорезорцина (I) на холоду легко присоединяет молекулу брома с образованием неустойчивого маслообразного дибромида (II), который при действии водного раствора соды отщепляет бромистый водород и превращается в 2-бром-3-метокси-$\Delta^{2,3}$-циклогексенон (III). Последний гидролизуется в кислой среде в 2-бромдигидрорезорцин (VII), который при обработке диазометаном обратно переходит в энольный эфир (III) [9]. При бромировании энольного эфира 2-метилдигидрорезорцина (VIII) также образуется маслообразный дибромид (IX), который, однако, при последовательном действии соды и соляной кислоты дает не 2-бром-2-метилдигидрорезорцин (XIV), а изомерный ему бромдикетон (XIII). Для целей идентификации бромдикетон (XIV) был получен бромированием 2-метилдигидрорезорцина бромом или N-бромсукцинимидом. Таким образом, при отщеплении бромистого водорода от дибромида (IX) происходит миграция атома брома, и образующийся при этом энольный эфир, по-видимому, имеет строение (X). При стоянии или нагревании с водным раствором соды 2-бром-2-метилдигидрорезорцин (XIV) превращается в 2-метилдигидрорезорцин и другие неидентифицированные продукты.

Двойная связь энольных эфиров (I) и (VIII) в обычных условиях оказалась пассивной к действию такого активного нуклеофильного реагента, как натрмалоновый эфир. Энольные эфиры (I) и (VIII) не подвергаются также гидрированию над палладиевым и платиновым катализаторами в нормальных условиях. При восстановлении литием в жидком аммиаке энольные эфиры (I) и (VIII) превращаются соответственно в циклогексанон и 2-метилциклогексанон, вероятно, через ста-

дию промежуточного образования α,β-непредельных кетонов по следующей схеме:

[Схема: 2-R-3-метокси-циклогексенон —(2Li)→ литиевый енолят с OCH₃ и Li —(−CH₃OH)→ 1-OLi-2-R-3-Li-циклогексадиен —(CH₃OH)→ 2-R-циклогекс-2-енон —(2Li)→ 1-OLi-2-R-3-Li-циклогексен → 2-R-циклогексанон]

Метиленовая группа в шестом положении энольных эфиров (I) и (VIII) оказалась не способной в обычных условиях (трет. бутилат калия в трет. бутаноле) к реакции Михаэля. Однако энольный эфир дигидрорезорцина (I) энергично вступает в реакцию Кляйзена с муравьиным и щавелевым эфирами с образованием соответствующих ацильных производных (V) и (IV). При кислом гидролизе оксалильное производное (IV) дает 4-оксалилдигидрорезорцин (VI), а при нагревании с водной щелочью в результате отщепления оксалильного остатка и омыления превращается в дигидрорезорцин. Оксалильное производное (IV) представляет собой довольно устойчивое соединение, не испытывающее декарбонилирования даже при высокой температуре (200—210°), по-видимому, вследствие полной энолизируемости кетонной группы оксалильного остатка.

Отмеченные в настоящей работе случаи инертности энольных эфиров (I) и (VIII) в некоторых типичных реакциях могут быть объяснены винилогией указанных соединений со сложными эфирами алифатического ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Энольные эфиры дигидрорезорцина и 2-метилдигидрорезорцина (I) и (VIII) [т. кип. 123—124° (19 *мм*) и 98—99° (3 *мм*) соответственно] получены действием диазометана на дигидрорезорцин [1] и 2-метилдигидрорезорцин [2] в эфирном растворе.

Взаимодействие 6-магнийбромнеролина с энольным эфиром 2-метилдигидрорезорцина (VIII). К реактиву Гриньяра, приготовленному из 1,3 *г* магния и 12,5 *г* 6-бромнеролина (т. пл. 104—105°) в 45 *мл* тетрагидрофурана, при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавили 4,1 *г* энольного эфира 2-метилдигидрорезорцина (VIII) в 10 *мл* тетрагидрофурана. После 12-часового стояния при комнатной температуре реакционную массу разложили льдом и разбавленной соляной кислотой, нагревали при 50—60° в течение 1 часа и экстрагировали эфиром. Эфирный раствор промыли разбавленной щелочью и после удаления растворителя остаток нагревали в вакууме 1 *мм* при 165° (баня) для удаления неролина и других низкокипящих продуктов. Оставшееся масло растворили в бензоле и пропустили через колонку с окисью алюминия. При этом получено 3,4 *г* продукта реакции (XI) с т. пл. 96—97° (из гексана). Найдено: C 80,76; 80,99; H 6,79; 6,80%. $C_{18}H_{18}O_2$. Вычислено: C 81,17; H 6,81%.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 180—181° (из метанола). Найдено: C 64,37; 64,36; H 5,00; 5,00; N 12,50; 12,34%. $C_{24}H_{22}O_5N_4$. Вычислено: C 64,56; H 4,96; N 12,55%.

Смесь 0,6 *г* вышеуказанного продукта реакции (XI) и 1,2 *г* хлористого алюминия в 10 *мл* ксилола кипятили в течение 8 мин. После ох-

лаждения реакционную массу разложили разбавленной соляной кислотой и экстрагировали эфиром. При промывании эфирноксилольного раствора разбавленной щелочью выпал фенолят, который дал 0,2 *г* трициклического фенола (XII) с т. пл. 165—166° (из водного метанола). Найдено: С 80,73; 80,73; Н 6,41; 6,42%. $C_{17}H_{16}O_2$. Вычислено: С 80,90; Н 6,35%.

2,4-Динитрофенилгидразон, т. пл. 256—257° с разложением. Найдено: N 13,02; 13,18%. $C_{23}H_{20}O_5N_4$. Вычислено: N 12,94%.

Бромирование энольного эфира дигидрорезорцина (I). К 1,2 *г* энольного эфира дигидрорезорцина в 10 *мл* четыреххлористого углерода при охлаждении ледяной водой и перемешивании прибавили 1,6 *г* брома в 10 *мл* четыреххлористого углерода. При этом в виде вязкого масла выпал дибромид (II), который был отделен декантацией от растворителя и высушен в вакууме. Найдено: Br 53,28; 54,12%. $C_7H_{10}O_2Br_2$. Вычислено: Br 55,94%.

Раствор дибромида (II) в хлороформе взбалтывали с избытком порошкообразной соды и затем промыли водой. Из хлороформенного слоя выделили 1,1 *г* 2-бром-3-метокси-$\Delta^{2,3}$-циклогексанена (III) с т. пл. 94—95°, не давшего депрессии с заведомым образцом [9].

Бромирование энольного эфира 2-метилдигидрорезорцина (VIII). При бромировании 1,4 *г* энольного эфира 2-метилдигидрорезорцина (VIII) и разложении полученного при этом маслообразного дибромида (IX) содой, как описано выше, выделено 0,4 *г* 2-метил-3-метокси-6-бром-$\Delta^{2,3}$-циклогексенона (X) с т. пл. 27—28° (из гексана). Найдено: С 43,83; 43,82; Н 4,93; 5,05; Br 36,51; 36,53%. $C_8H_{11}O_2Br$. Вычислено: С 43,83; Н 5,02; Br 36,53%.

Омыление 2-метил-3-метокси-6-бром-$\Delta^{2,3}$-циклогексенона (X). Смесь 0,3 *г* 2-метил-3-метокси-6-бром-$\Delta^{2,3}$-циклогексенона (X) и 5 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты оставили при комнатной температуре на 2 дня. Образовавшийся кристаллический продукт отфильтровали и промыли эфиром. Получено 0,12 *г* 2-метил-4-бромдигидрорезорцина (XIII) с т. пл. 106—108° с разложением. Найдено: Br 38,66; 38,70%. $C_7H_9O_2Br$. Вычислено: Br 39,02%.

Вещество растворяется в разбавленном растворе соды, при стоянии или нагревании разлагается с выделением бромистого водорода.

Бромирование 2-метилдигидрорезорцина. 1. Смесь 2,4 *г* 2-метилдигидрорезорцина и 3,6 *г* N-бромсукцинимида в 20 *мл* четыреххлористого углерода нагревали при 70—80° в течение 15 мин. Раствор был отфильтрован и упарен в вакууме досуха. При перегонке остатка получено 2,4 *г* 2-метил-2-бромдигидрорезорцина (XIV) с т. кип. 90—93° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5215; т. пл. 17—19°. Найдено: Br 38,81; 38,74%. $C_7H_9O_2Br$. Вычислено: Br 39,02%.

2. При бромировании 2,4 *г* 2-метилдигидрорезорцина в смеси 10 *мл* воды и 10 *мл* хлороформа посредством 4 *г* брома при комнатной температуре выделено 2 *г* 2-метил-2-бромдигидрорезорцина (XIV).

Превращение 2-метил-2-бромдигидрорезорцина (XVI) в 2-метилдигидрорезорцин. 1. Смесь 2 *г* 2-метил-2-бромдигидрорезорцина (XVI) и 20 *мл* 5%-ного раствора соды нагревали на кипящей водяной бане при перемешивании в течение 30 мин. Охлажденный раствор отфильтровали и затем подкислили разбавленной соляной кислотой. При этом выпало 0,7 *г* 2-метилдигидрорезорцина с т. пл. 208—209°, не давшего депрессии с заведомым образцом [10].

2. 2,8 *г* 2-метил-2-бромдигидрорезорцина (XIV) выдерживали 2 дня при комнатной температуре. При этом вещество начало постепенно кристаллизоваться с выделением бромистого водорода. Твердый продукт промыли эфиром и перекристаллизовали из воды. Получено 0,5 *г* 2-метилдигидрорезорцина с т. пл. 208—209°.

Восстановление энольного эфира дигидрорезорцина литием в жидком аммиаке. К раствору 0,6 *г* лития в 500 *мл* жидкого аммиака прибавили 4 *г* энольного эфира дигидрорезорцина в 30 *мл* эфира. Через 10 мин. избыток лития разложили хлористым аммонием и после удаления аммиака остаток обработали соляной кислотой и экстрагировали хлороформом. При разгонке в вакууме получено 1,2 *г* (выход 39%) циклогексанона [т. кип. 53—55° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4500], 2,4-динитрофенилгидразон которого (т. пл. 158—159°) не дал депрессии с заведомым образцом.

Восстановление энольного эфира 2-метилдигидрорезорцина литием в жидком аммиаке. При восстановлении 6 *г* энольного эфира 2-метилдигидрорезорцина посредством 1 *г* лития в жидком аммиаке, аналогично вышеописанному, получено 1,4 *г* (29%) 2-метилциклогексанона [т. кип. 106—108° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4490], семикарбазон которого (т. пл. 189—191°) не дал депрессии с заведомым образцом.

Взаимодействие энольного эфира дигидрорезорцина со щавелевым эфиром в присутствии металлического натрия. К смеси 2,5 *г* энольного эфира дигидрорезорцина (I) и 3 *г* щавелевого эфира в 20 *мл* бензола порциями в течение 10—15 мин. прибавили 0,5 *г* металлического натрия. Через 1 час раствор обработали водой и щелочной слой подкислили уксусной кислотой. Выпавшее при этом масло извлекли хлороформом и перегнали в вакууме. Получено 2,5 *г* продукта реакции с т. кип. 188—192° (4 *мм*), из которого выделено 1,6 *г* (выход 35%) энольного эфира 6-оксалилдигидрорезорцина (IV) с т. пл. 53—55° (из смеси изооктана и бензола). Найдено: С 58,56; 58,69; Н 6,13; 6,16%. $C_{11}H_{14}O_5$. Вычислено: С 58,40; Н 6,24%.

Энольный эфир 6-оксалилдигидрорезорцина дает темное окрашивание с хлорным железом, при действии 2,4-динитрофенилгидразина в метаноле в присутствии следов соляной кислоты образует пирозоловое производное с т. пл. 202—203° (из метанола); λ_{max} 282 mμ (спирт), светло-желтые кристаллы, не дающие окрашивания с хлорным железом. Найдено: N 14,87; 14,67%. $C_{17}H_{16}O_7N_4$. Вычислено: N 14,95%.

Гидролиз энольного эфира 6-оксалилдигидрорезорцина (IV). 1. Смесь 1 *г* энольного эфира 6-оксалилдигидрорезорцина (IV) и 10 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты нагревали 10 мин. при 45—55°. После охлаждения выпавший осадок осторожно перекристаллизовали из воды. Получено 0,65 *г* 4-оксалилдигидрорезорцина (VI) с т. пл. 130—131°. Найдено: С 56,51; 56,71; Н 5,67; 5,68%. $C_{10}H_{12}O_3$. Вычислено: С 56,60; Н 5,70%.

2. Смесь 0,4 *г* энольного эфира 6-оксалилдигидрорезорцина и 10 *мл* 5%-ного раствора едкого кали нагрели до кипения, затем охладили, подкислили соляной кислотой и экстрагировали хлороформом. Получено 0,06 *г* дигидрорезорцина с т. пл. 104—105°, не давшего депрессии с заведомым образцом.

Взаимодействие энольного эфира дигидрорезорцина с муравьиным эфиром в присутствии металлического натрия. К смеси 5 *г* энольного эфира дигидрорезорцина и 3 *г* муравьиного эфира в 50 *мл* эфира порциями в течение 15—20 мин. внесли 1 *г* металлического натрия. После 12-часового стояния при комнатной температуре реакционную массу обработали водой, и водный раствор подкислили уксусной кислотой. Выпавшее при этом масло экстрагировали эфиром и перегнали в вакууме. Получено 2,8 *г* вещества с т. кип. 124—129° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5510. При стоянии в эфирном растворе вещество закристаллизовалось. При этом выделено 1 *г* формильного производного энольного эфира дигидрорезорцина (V) с т. пл. 76—78° (из эфира). Найдено: С 62,10; 62,17; Н 6,59; 6,63%. $C_8H_{10}O_3$. Вычислено: С 62,32; Н 6,54%.

Формильное производное (V) дает темное окрашивание с хлорным железом.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии 6-магнийбромнеролина с энольным эфиром 2-метилдигидрорезорцина (VIII) и последующем гидролизе соляной кислотой образуется трициклический кетон (XI).

2. Бромирование энольных эфиров дигидрорезорцина (I) и 2-метилдигидрорезорцина (VIII) и последующая обработка промежуточных дибромидов (II) и (IX) водным раствором соды приводят соответственно к 2-бром-3-метокси-$\Delta^{2,3}$-циклогексену (III) и, вероятно, к 2-метил-3-метокси-6-бром-$\Delta^{2,3}$-циклогексенону (X).

3. Энольные эфиры дигидрорезорцина (I) и 2-метилдигидрорезорцина (VIII) восстанавливаются посредством лития в жидком аммиаке с образованием соответственно циклогексанона и 2-метилциклогексанона.

4. Энольный эфир дигидрорезорцина (I) вступает по метиленовой группе в шестом положении в реакцию Кляйзена с муравьиным и щавелевым эфирами.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Bornstein, R. Pappo, J. Szmuszkovicz, Bull. Res. Council Israel **2**, 273 (1952).
2. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Ж. общ. химии **23**, 1703 (1953).
3. S. Ekola, A. Auvinen, A. Herivimies, T. Rinne, R. Waris, Suomen Kemistilehti **27B**, 88 (1954); Chem. Abstrs, 5558 (1956).
4. A. Eschenmoser, J. Schreiber, S. A. Julia, Helv. chim. acta **36**, 482 (1953).
5. И. Н. Назаров, Г. В. Александрова и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1959**, 1967.
6. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 1233.
7. И. Н. Назаров, И. В. Торгов и Г. П. Верхолетова, Докл. АН СССР **112**, 1067 (1957).
8. C. Tard, H. Lapin, A. Horeau, Compt, rend. **246**, 3466 (1958).
9. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 668.
10. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1952**, 300.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Л. А. ЯНОВСКАЯ

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ СИНТЕЗА ВЕЩЕСТВ, БЛИЗКИХ ВИТАМИНУ А *

В процессе систематического исследования возможных путей синтеза изопреноидов наше внимание привлек легко доступный третичный ацетиленовый спирт 5-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-3-метилпентен-4-ин-1-ол-3 [инол C_{15} (I)], который мог быть использован для синтеза изопреноидных систем типа витамина А. С этой целью мы исследовали в первую очередь пиролиз ацетоацетата инола C_{15}, предполагая получить 8-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-6-метилоктатриен-3,5,7-он-2 [кетон C_{18} (II)] — важный промежуточный продукт на пути синтеза витамина А. Как известно [1, 2], пиролиз ацетоацетатов этинилкарбинолов изопреноидного типа обычно приводит к соответствующим изопреноидным диенонам с хорошими выходами. Как оказалось, инол C_{15} легко реагирует с дикетеном в эфирном растворе в присутствии небольших количеств пиридина при —10 ÷ —15°, образуя с высоким выходом ацетоацетат, который после промывания реакционной смеси, высушивания и удаления эфира в вакууме при комнатной температуре остается в виде прозрачного чуть желтоватого масла с $n_D^{17,5}$ 1,5185.

В отличие от ацетоацетатов других ацетиленовых спиртов, которые перегоняются в вакууме без разложения и подвергаются пиролизу лишь при 190—200°, ацетоацетат инола C_{15} чрезвычайно легко разлагается при повышенной температуре. При нагревании в вакууме ~0,05 *мм* разложение наступает уже при температуре бани 80—90°, в связи с чем нам не удалось выделить ацетоацетат инола C_{15} в очищенном виде. После пиролитического разложения 24 *г* сырого ацетоацетата инола C_{15} при 95—100° и 7 *мм* и последующей перегонки было получено всего 8 *г* продукта с т. кип. 120—130° (в бане) при 0,05—0,02 *мм* и $n_D^{18,5}$ 1,5742. Очисткой продукта при помощи реактива Жирара П в условиях выделения кетона C_{18} [3] удалось выделить всего лишь 1 *г* вещества, из которого обычным путем было получено 0,8 *г* семикарбазона, отвечающего по составу $C_{19}H_{29}ON_3$ и имеющего после трехкратной перекристаллизации из водного спирта постоянную т. пл. 150,5—151°. Полученный семикарбазон имел λ_{max} (в спирте) 228,5 mμ. Таким образом, кетон, полученный нами при пиролизе ацетоацетата инола C_{15} в выше приведенных условиях, не являлся искомым кетоном C_{18}. В соответствии с данными работы Назарова и Красной [4] мы склонны полагать, что полученный нами кетон представляет собой, по-видимому, разветвленный диениновый кетон (III), образовавшийся за счет пиролиза ацетоацетата инола C_{15} без внутримолекулярной перегруппировки.

---

* Работа выполнена под руководством И. Н. Назарова.

$$\text{(I)}\;\; -CH{=}CH{-}\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}{-}C{\equiv}CH \longrightarrow -CH{=}CH{-}\underset{OCOCH_2COCH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}C{\equiv}CH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH{=}CH{-}\underset{CH_2COCH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}C{\equiv}CH \;\; \text{(III)}$$

Наличие ацетиленового водорода в кетоне (III) подтверждается положительной реакцией со спиртово-аммиачным раствором азотнокислого серебра.

С целью использования второго возможного пути перехода от инола C_{15} к кетону C_{18} (II) была проверена следующая схема:

$$\text{(I)}\;\; -CH{=}CH{-}\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}{-}C{\equiv}CH \longrightarrow -CH{=}CH{-}\underset{OH}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH{=}CH_2 \;\; \text{(IV)} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow -CH{=}CH{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH_2OH \longrightarrow -CH{=}CH{-}\overset{CH_3}{C}{=}CH{-}CH{=}CHCOCH_3 \;\; \text{(II)}$$

Оказалось, что гидрирование инола C_{15} (I) проходит очень гладко в присутствии 5%-ного палладия на углекислом кальции и приводит с высоким выходом к 5-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил) 3-метилпентадиен-1,4-олу-3 [диенолу C_{15} (IV], который был известен ранее лишь в виде 50%-ной смеси [5]. Мы изучили также другой путь синтеза диенола C_{15}, основанный на винилировании β-ионона по Норману. Однако, даже в очень мягких условиях, реакция сопровождается значительной дегидратацией и дает диенол C_{15} с выходом ~40—45%. Оба образца диенола C_{15} (IV), полученные этими путями, оказались полностью идентичными по своим константам. К сожалению, кристаллических производных (*p*-нитробензоатов, фенилуретанов) этого третичного винилового спирта получить не удалось.

Попытки изомеризации диенола C_{15} действием даже очень разбавленных кислот приводили к образованию либо смол, либо смеси углеводородов. Попытки изомеризации путем превращения диенола C_{15} в бромид или хлорид действием трехбромистого или треххлористого фосфора, обработки ацетатом калия в диметилформамиде с последующим гидролизом полученного ацетата [6] также не дали положительных результатов. Таким образом, и эту схему синтеза кетона C_{18} осуществить не удалось.

Поскольку приведенные выше опыты по синтезу кетона C_{18} не дали удовлетворительных результатов, было решено попытаться перейти

от диенола C_{15} (IV) к 8-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)-6-метилоктадиен-5,7-ону-2[3,4-дигидрокетон C_{18} (V)] и далее к 4,5-дигидровитамину А (VI) по схеме:

$$\text{—CH=CH—}\overset{CH_3}{\underset{OH}{\text{C}}}\text{—CH=CH}_2 \xrightarrow{} \text{—CH=CH—}\overset{CH_3}{\text{C}}\text{=CHCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 \longrightarrow$$

(IV) (V)

$$\longrightarrow \text{—CH=CH—}\overset{CH_3}{\text{C}}\text{=CHCH}_2\text{CH}_2\text{—}\overset{CH_3}{\underset{OH}{\text{C}}}\text{—CH=CH}_2 \longrightarrow$$

(VII)

$$\longrightarrow \text{—CH=CH—}\overset{CH_3}{\text{C}}\text{=CH—CH}_2\text{CH}_2\text{—}\overset{CH_3}{\text{C}}\text{=CHCH}_2\text{OH}$$

(VI)

В литературе имеется краткое упоминание о синтезе 4,5-дигидровитамина А [7] аналогичным путем, однако не приведено никаких подробностей и характеристики полученного продукта, за исключением максимума поглощения.

Мы изучили три пути синтеза 3,4-дигидрокетона C_{18} (V): 1) конденсация бромида, полученного из диенола C_{15} с натрийацетоуксусным эфиром, с последующим кетонным расщеплением; 2) нагревание диенола C_{15} с ацетоуксусным эфиром; 3) пиролиз ацетоацетата диенола C_{15}. По первому способу нами был получен с выходом порядка 60—65% 3,4-дигидрокетон C_{18} (V), идентифицированный в виде его семикарбазона с т. пл. 160—161°. Второй способ привел к образованию значительного количества смол и небольшого количества сложной смеси неидентифицированных продуктов. При действии дикетена на эфирный раствор диенола C_{15} в присутствии пиридина при —15 ÷ —20° легко образуется ацетоацетат диенола C_{15}, который подобно ацетоацетату инола C_{15} чрезвычайно легко пиролизуется уже при нагревании на водяной бане в вакууме. В результате такой реакции из 18,5 *г* диенола C_{15} было получено 10,5 *г* продукта с т. кип. 110—130° (в бане) при 0,08—0,15 *мм* и $n_D^{13,5}$ 1,5415, близкого по анализу к 3,4-дигидрокетону C_{18}. Однако семикарбазон, приготовленный после очистки продукта при помощи реактива Жирара П, не соответствовал семикарбазону 3,4-дигидрокетона C_{18}. Таким образом, и в случае пиролиза ацетоацетата диенола C_{15} течение процесса, по-видимому, протекает иначе, чем у ацетоацетатов других ранее изученных третичных виниловых спиртов [1, 2]. Строение полученного кетона нами ближе не изучалось.

Путем винилирования, по Норману, 3,4-дигидрокетон C_{18} (V) был превращен с удовлетворительным выходом в 9-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил) 3,7-диметилнонатриен-1,6,8-ол-3 (VII). Однако попытки изомеризации (VII) в 3,4-дигидровитамин А путем обработки его трехбромистым фосфором с последующим превращением бромида в ацетат действием уксуснокислого калия в диметилформамиде и омылением

ацетата не привели к положительным результатам. Помимо большого количества смолы было получено немного смеси продуктов, не содержащих гидроксильной группы, строение которых ближе не исследовалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5-(2′,6′,6′-Триметилциклогексен-1′-ил)-3-метилпентен-4-ин-1-ол-3 (I). Получен по известной методике [8] действием ацетиленида лития в жидком аммиаке на β-ионон; выход 73%; т. кип. 124—126° (2 *мм*); n_D^{20}1,5080; λ_{max} (в спирте) 235 mμ; найдено активного Н: 1,865; 1,971.

5-(2′,6′,6′-Триметилциклогексен- 1′-ил) 3-метилпентадиен-1,4-ол-3 (III). 1. 104 *г* свежеперегнанного инола C_{15} растворили в 100 *мл* спирта и гидрировали в присутствии 0,3 *г* 5%-ного $Pd/CaCO_3$ до исчезновения ацетиленовой пробы. При 750 *мм* и 21° поглотилось 11,721 *мл* водорода (теоретически 11,669 *мл*). Смесь профильтровали и после отгонки растворителя разогнали в вакууме. Получено 87 *г* (80% от теорет.) диенола C_{15} с т. кип. 113—115° (2 *мм*) n_D^{20}1,5072; λ_{max} (в спирте) 234,5 mμ (lgε 3,795); (в изооктане) 232 mμ (lgε 3,698). Найдено: С 81,70; 81,91; Н 10,89; 10,88%. $C_{15}H_{24}O$. Вычислено: С 81,80; Н 10,98%. Найдено активного водорода: 0,990; 0,897.

2. К взвеси винилмагнийбромида (из 26 *г* бромистого винила и 4,6 *г* магния) в 60 *мл* тетрагидрофурана и 60 *мл* абсолютного эфира при —20÷—22° добавили за 40 мин. раствор 19,2 *г* β-ионона в 20 *мл* абсолютного эфира. Охлаждение сняли, смесь перемешивали до подъема температуры до комнатной и оставили на ночь. На другой день нагрели час при 35—40°, охладили и вылили в смесь льда и 20 *г* хлористого аммония. Смесь извлекли трижды эфиром, эфирную вытяжку высушили сульфатом магния. Остаток после отгонки растворителей в слабом вакууме разогнали при 2,5 *мм*. Фракцию с т. кип. 115—117° (2,5 *мм*) обработали спиртовым раствором 0,1 *М* ацетата семикарбазида, на другой день вылили в воду, извлекли петролейным эфиром. Органический слой отделили, высушили сульфатом магния и после удаления растворителя подвергли разгонке в вакууме. В результате получили 9 *г* (41% от теорет.) диенола C_{15} с т. кип. 112—114° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5078. Найдено: С 81,40; 81,40; Н 10,77; 10,65%. $C_{15}H_{24}O$. Вычислено: С 81,80; Н 10,98%. Найдено активного водорода: 0,926; 1,10. λ_{max} (в спирте) 234,5 mμ (lgε 3,793).

8-(2′,6′,6′-Триметилциклогексен-1′-ил)-6-метилоктадиен-5,7-он-2 (V). К раствору 44 *г* диенола C_{15} в 50 *мл* абсолютного эфира добавили 1 *мл* пиридина, охладили до —30÷20° и затем прибавили по каплям раствор 18 *г* трехбромистого фосфора в 20 *мл* абсолютного эфира. Охлаждение прекратили и смесь перемешивали еще 2 часа. Смесь вылили в раствор бикарбоната натрия, промыли, извлекли эфиром. Эфирную вытяжку высушили сульфатом магния, профильтровали и эфир удалили в вакууме при комнатной температуре, остаток (47 *г*; n_D^{20}1,5625, тяжелое светлое масло) ввели при —20÷—25° в течение 20 мин. к взвеси натрийацетоуксусного эфира в абсолютном спирте (4,6 *г* натрия, 26 *г* ацетоуксусного эфира, 140 *мл* абсолютного спирта), охлаждение прекратили, перемешивали 2 часа и оставили на ночь. На другой день к смеси добавили раствор 20 *г* едкого натра в 130 *мл* воды, перемешивали и нагревали на водяной бане в течение 4 час., разбавили водой, извлекли эфиром. Эфирную вытяжку высушили сульфатом магния, профильтровали и эфир отогнали. Остаток (45 *г*, n_D^{21}1,5110) кипятили 3 часа с 53 *г* реактива Жирара П в 554 *мл* абсолютного спирта и 53 *г* ледяной уксусной кислоты. Полученный раствор вылили в раствор 33 *г* едкого натра в 2 *л* воды и промыли дважды по 400 *мл* эфира. Водный слой подкислили 150 *мл* концентрированной соляной кислоты и тщательно извлекли

эфиром. Эфирную вытяжку промыли раствором бикарбоната, затем водой, высушили сульфатом магния. Остаток после удаления эфира разогнали в вакууме. Выделено 32 *г* 3,4-дигидрокетона C_{18} (60% от теорет.) с т. кип. 132—134° (0,5 *мм*; n_D^{20}1,5218; семикарбазон, т. пл. 160—161° из смеси бензола с петролейным эфиром, что соответствует литературным данным [5]. Найдено: С 82,82; 82,84; Н 10,75; 10,79%. $C_{18}H_{28}O$. Вычислено: С 83,05; Н 10,84%. λ_{max} (в изооктане): 240 mμ (lgε 4,219); 274,5 mμ (lgε 3,799).

9-(2′,6′,6′-Триметилциклогексен-1′-ил)3 - метилпентадиен - 1,4-ол - 3. К взвеси винилмагнийбромида (из 6,5 *г* бромистого винила, 1,2 *г* магния) в 30 *мл* тетрагидрофурана и 40 *мл* абсолютного эфира при —70° за 40 мин. ввели раствор 6,5 *г* 3,4-дигидрокетона C_{18} в 20 *мл* абсолютного эфира. Смесь перемешивали час при —70°, час при комнатной температуре и час при 40—50°; оставили на ночь. На другой день вылили в смесь льда с хлористым аммонием, тщательно извлекли эфиром. Эфирную вытяжку высушили сульфатом магния, эфир отогнали, остаток обработали спиртовым раствором 0,025 *M* ацетата семикарбазида, на другой день вылили в воду, извлекли петролейным эфиром. Вытяжку высушили сульфатом магния и после удаления растворителя разогнали. Получено 3,7 *г* (50% от теорет.) продукта с т. кип. 125—140° (в бане при 0,09 *мм*); n_D^{19}1,5280. Найдено: С 83,08; 82,96; Н 11,07; 11,22%. $C_{20}H_{32}O$. Вычислено: С 83,24; Н 11,18%. Найдено активного водорода: 1,16; 1,05.

ВЫВОДЫ

1. Гидрированием 5-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)3-метилпентен-4-ин-1-ола-3 и винилированием β-ионона по Норману получен 5-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)3-метилпентадиен-1,4-ол-3.
2. Винилированием по Норману 3,4-дигидрокетона C_{18} получен 9-(2′,6′,6′-триметилциклогексен-1′-ил)3,7-диметилнонатриен-1,6,8-ол-3.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6.I.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, Л. А. Яновская, Б. П. Гусев, С. С. Юфит, В. И. Гунар и В. А. Смит, Докл. АН СССР **114**, 331 (1957).
2. И. Н. Назаров, Л. А. Яновская, Б. П. Гусев, С. М. Макин, И. И. Назарова, Докл. АН СССР **114**, 1029 (1957).
3. I. Heilbron, J. Chem. Soc. **1946**, 868.
4. И. Н. Назаров и Ж. А. Красная, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 870.
5. R. G. Gould, A. F. Thompson, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 340 (1935).
6. И. Н. Назаров, Б. П. Гусев и В. И. Гунар, Ж. общ. химии **28**, 1444 (1958).
7. R. G. Gould, J. Biol. Chem. **114**, 41 (1936).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Л. И. ВЕРЕЩАГИН и И. Л. КОТЛЯРЕВСКИЙ

СИНТЕЗ ПИРИДИНОВЫХ ОСНОВАНИЙ НА ОСНОВЕ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 3. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 2-МЕТИЛ-6-ТРЕТ. БУТИЛПИРИДИНА И 2-МЕТИЛ-6-АРИЛПИРИДИНОВ

В предыдущих работах [1] нами описан новый метод синтеза алкилпроизводных пиридина каталитической конденсацией диалкилвинилэтинилкарбинолов с аммиаком или алифатических кетонов и винилацетилена с аммиаком на гетерогенных катализаторах в паровой фазе. В настоящей работе была изучена реакция конденсации метилфенилэтинилкарбинола с аммиаком, а также ацетофенона, *p*-метилацетофенона, *p*-этилацетофенона и пинаколина с винилацетиленом и аммиаком на катализаторе $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ при 400°. Найдено, что в результате конденсации как метилфенилвинилэтинилкарбинола с аммиаком, так и ацетофенона с винилацетиленом и аммиаком основным продуктом реакции является один и тот же продукт — 2-метил-6-фенилпиридин, причем выход во втором случае значительно выше, чем в первом.

Строение 2-метил-6-фенилпиридина доказано совпадением основных его констант с литературными данными, окислением в известную 6-фенилпиколиновую кислоту и декарбоксилированием последней в 2-фенилпиридин, температура плавления пикрата которого совпала с литературными данными. При введении в реакцию с винилацетиленом и аммиаком *p*-метилацетофенона, *p*-этилацетофенона и метил-трет.бутилкетона получается соответственно 2-метил-6-(*p*-метилфенил)пиридин, 2-метил-6-(*p*-этилфенил)пиридин и 2-метил-6-трет.бутилпиридин. Во всех приведенных в этой работе случаях, кроме основного 2-метил-6-R-пиридина, получены высококипящие основания, строение которых мы не доказывали.

Полученные данные вполне согласуются с ранее приведенной схемой реакции, по которой метилкетоны с третичным углеродным атомом или фенильным ядром в α-положении к карбонильной группе должны давать с винилацетиленом и аммиаком только один продукт реакции:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH + CH_3{-}CO{-}R + NH_3 \longrightarrow CH_3{-}C_5H_3N{-}R$$

где $R = (CH_3)_3C$—; C_6H_5—; *p*-$CH_3C_6H_5$—; *p*-$C_2H_5C_6H_4$—.

Эта же схема реакции объясняет отрицательный результат контактирования бензофенона с винилацетиленом и аммиаком. Интересно отметить, что пиридиновые основания в этих условиях не были получены из *p*-метоксиацетофенона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез пиридиновых оснований осуществлялся над 40 *мл* катализатора $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ (20 : 80) по методике, приведенной в предыдущей статье [1]. Способ приготовления катализатора описан там же. Метилфенилвинилэтинилкарбинол [т. кип. 102° (2,5 *мм*); т. пл. 36°] синтезирован из ацетофенона и винилацетилена [2] по методу Иоцича.

Контактирование метилфенилвинилэтинилкарбинола с аммиаком. 12 *г* метилфенилвинилэтинилкарбинола пропущено над катализатором с объемной скоростью 1,3 час$^{-1}$ при температуре 400°. Карбинол и аммиак подавались в реакцию в молярном отношении 1 : 3. Катализат из ловушки, охлаждаемой ледяной водой, обрабатывался соляной кислотой (1 : 1) и промывался эфиром. Основания, выделенные едким кали, высушивались и перегонялись из колбы Кляйзена, при этом были отобраны фракции: фр. I, т. кип. до 128° (6 *мм*); 0,1 *г*; фр. II, т. кип. 128—131° (6 *мм*); 1,7 *г*, остаток 0,55 *г*. При вторичной разгонке фракции II выделен 2-метил-6-фенилпиридин с т. кип. 125—126° (5 *мм*); $n_D{}^{20}$1,6057. Вычислено *MR* 54,35; найдено *MR* 54,97.

Пикрат, т. пл. 141—142°. Найдено: N 14,15; 14,25%. $C_{18}H_{14}N_4O_7$. Вычислено: N 14,06%. По литературным данным [3]: т. кип. 97—100° (1,5 *мм*); пикрат, т. пл. 135°.

Изучено влияние условий контактирования при молярном отношении карбинола к аммиаку 1 : 3 на выход 2-метил-6-фенилпиридина. Данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Номер опыта	Скорость подачи карбинола в час$^{-1}$	Температура реакции в °C	Выход катализата на пропущенный карбинол в %	Выход метилфенилпиридина на карбинол в %
Влияние температуры реакции				
1	1,3	360	71,3	8,0
2	1,3	400	87,5	14,4
3	1,3	450	78,2	11,5
4	1,3	500	60,8	5,9
Влияние скорости подачи карбинола				
5	0,5	400	60,8	9,8
6	0,9	405	76,0	10,0
7	1,3	400	87,5	14,4
8	1,8	400	83,8	12,2

Контактирование ацетофенона и винилацетилена с аммиаком. Смесь 41,6 *г* ацетофенона и 6 *г* винилацетилена пропущена над катализатором со скоростью 1,4 час$^{-1}$ при температуре 400° и молярном отношении винилацетилена, ацетофенона и аммиака 1 : 3 : 6 соответственно. Получено 41,4 *г* катализата, который обрабатывался, как указано выше. Выделено 12,5 *г* оснований, при перегонке которых из колбы Кляйзена выделены фракции: фр. I, т. кип. до 128° (6 *мм*); 0,5 *г*; фр. II, т. кип. 128—131° (6 *мм*); 5,8 *г*; фр. III, т. кип. 200—210° (2 *мм*); 3,6 *г*; остаток 2,5 *г*. Фракция II представляла собой 2-метил-6-фенилпиридин и после повторной перегонки выкипала при 129—130° (6 *мм*); $n_D{}^{20}$1,6055; $d_4{}^{20}$1,0598; пикрат, т. пл. 141—142°. Смешанная проба с пикратом 2-метил-6-фенилпиридина, полученным из метилфенилвинилэтилкарбинола, не дала депрессии температуры плавления. Из нейтральных продуктов реакции разгонкой выделено 17,2 *г* ацетофенона, не вступившего в реакцию. Изучено влияние условий контактирования винилацетилена,

ацетофенона и аммиака при скорости подачи смеси ацетофенона и винилацетилена, равной 1,4 час$^{-1}$, на выход 2-метил-6-фенилпиридина (табл. 2).

Таблица 2

Номер опыта	Молярное отношение* винилацетилен : ацетофенон	Температура реакции в °С	Выход катализата в %	Выход 2-метил-6-фенилпиридина на винилацетилен в %
Влияние молярного отношения реагентов				
1	1 : 1	400	81,0	24,9
2	1 : 2	400	94,8	28,1
3	1 : 3	400	97,9	30,0
4	1 : 4	400	96,5	34,8
5	1 : 5	400	95,4	23,8
Влияние температуры реакции				
6	1 : 3	350	86,5	21,0
7	1 : 3	400	97,2	30,9
8	1 : 3	450	25,8	23,9

* Скорость подачи аммиака 30 *л/час*.

Окисление 2-метил-6-фенилпиридина. 3,9 *г* 2-метил-6-фенилпиридина, 150 *мл* воды и 3,5 *г* перманганата калия перемешивались при нагревании на кипящей водяной бане, через 1 час добавлено еще 3,8 *г* перманганата калия и перемешивание продолжалось при 100°. После 16 час. нагревания на водяной бане при перемешивании раствор обесцветился. Отфильтрованный от перекиси марганца раствор был промыт эфиром и выпарен досуха, осадок растворен в 20 *мл* воды и подкислен концентрированной соляной кислотой по конго. Выпавший осадок отфильтрован, промыт 2 раза водой и перекристаллизован из воды. Полученная 6-фенилпиколиновая кислота имела т. пл. 105° (по литературным данным [4]: т. пл. 109°) и давала красное окрашивание с закисным сернокислым железом. При нагревании на сплаве Вуда до 250° кислота декарбоксилировалась и был получен 2-фенилпиридин, идентифицированный по пикрату, т. пл. 174—174,5°. По литературным данным [5]: т. пл. 174°.

Конденсация *p*-метилацетофенона с винилацетиленом и аммиаком. При пропускании смеси 44,2 *г* *p*-метилацетофенона и 8,6 *г* винилацетилена над катализатором с объемной скоростью 1,4 час$^{-1}$ при 400° и молярном отношении винилацетилена, *p*-метилацетофенона и аммиака 1 : 3 : 6 получено 18,3 *г* оснований, при перегонке которых выделены фракции: фр. I, т. кип. до 138° (3 *мм*); 1,1 *г*; фр. II, т. кип. 138—141° (3 *мм*); 10,0 *г*; фр. III, т. кип. 225—235° (3 *мм*); 4,2 *г*, остаток 3,0 *г*. Фракция II представляет собой 2-метил-6-(*p*-метилфенил)пиридин и после двукратной перегонки имела т. кип. 139—140° (3 *мм*); т. пл. 22°; n_D^{20}1,6030; d_4^{20}1,0372; найдено *MR* 59,57; вычислено *MR* 58,97. Пикрат, т. пл. 151°. Найдено: N 13,64; 13,72%. $C_{19}H_{16}N_4O_7$. Вычислено N 13,58%. Выход 2-метил-6-(*p*-метилфенил)пиридина составляет 30,2% (на введенный в реакцию винилацетилен). Фракция III после трехкратной перекристаллизации из ацетона представляла собой кристаллическое вещество с т. пл. 164°. Найдено: N 5,78; 5,63%. Из нейтральных продуктов реакции выделено 11,5 *г* не вступившего в реакцию *p*-метилацетофенона.

Конденсация *p*-этилацетофенона с винилацетиленом и аммиаком. Смесь 34,4 *г* *p*-этилацетофенона и 6 *г* винилацетилена одновременно с аммиаком подавалась в каталитическую трубку с объемной скоростью

1,4 час[1] при температуре 400° и молярном отношении винилацетилена, *p*-этилацетофенона и аммиака 1 : 3 : 6. После обычной обработки катализата получено 11,9 *г* оснований. При разгонке выделенных оснований отобраны фракции: фр. I, т. кип. 173° (7 *мм*); 0,5 *г*; фр. II, т. кип. 173—185° (7 *мм*); 7,150 *г*; фр. III, т. кип. 200—215° (7 *мм*); 2,850 *г*; остаток 1,4 *г*. Фракция II представляет собой 2-метил-6-(*p*-этилфенил)пиридин, которая после повторной перегонки имела т. кип. 145—146° (2 *мм*); n_D^{20}1,5812; d_4^{20}1,0085; найдено *MR* 65,12; вычислено *MR* 63,59.

Пикрат: т. пл. 146—147°. Найдено N 13,04; 13,26%. $C_{20}H_{18}N_4O_7$. Вычислено: N 13,14%. Выход 2-метил-6-(*p*-этилфенил)пиридина составляет 22,7%. Из нейтральных продуктов реакции перегонкой выделено 9,2 *г* *p*-этилацетофенона, не вступившего в реакцию.

Конденсация пинаколина с винилацетиленом и аммиаком. При пропускании смеси 27,0 *г* пинаколина и 5,5 *г* винилацетилена с аммиаком над катализатором при 350° и молярном соотношении винилацетилена, пинаколина и аммиака, равном 1 : 2 : 6, получено 23,5 *г* катализата, из которого выделено 7,4 *г* оснований и 7,2 *г* пинаколина. В подобных условиях было накоплено 82,5 *г* оснований, которые были разогнаны на колонке в 25 теоретических тарелок, при этом отобраны фракции: фр. I, т. кип. 130—156° (735 *мм*); 8 *г*; фр. II, т. кип. 174—180° (735 *мм*); 45,6 *г*; фр. III, т. кип. 195—207° (735 *мм*); 21,9 *г*; остаток 7,0 *г*. Фракция II представляет собой 2-метил-6-трет.бутилпиридин и после повторной перегонки имеет т. кип. 174° (730 *мм*); 72—73° (20 *мм*); n_D^{20}1,4850; d_4^{20}0,8913; найдено *MR* 47,93; вычислено *MR* 48,719. Найдено N 14,67; 14,96%. $C_{16}H_{18}N_4O_7$. Вычислено: N 14,81%. Пикрат, т. пл. 158,5—159°.

По литературным данным [5]: т. кип. 179° (760 *мм*). Изучено влияние температуры реакции и молярного соотношения реагентов на выход пиридиновых оснований; данные приведены в табл. 3.

Таблица 3

Номер опыта	Молярное отношение винилацетилен : пинаколин	Температура реакции в °С	Выход катализата в %	Выход 2-метил-6-трет. бутилпиридина в %	Возвратилось пинаколина от взятого в реакцию в %
Влияние молярного отношения реагентов					
1	1 : 1	400	69,0	21,6	10,1
2	1 : 2	400	75,5	26,3	16,8
3	1 : 3	400	76,8	25,9	20,3
4	1 : 4	400	81,2	26,2	25,8
Влияние температуры реакции					
5	1 : 2	300	90,3	19,1	43,6
6	1 : 2	350	85,4	29,0	32,6
7	1 : 2	400	75,5	26,5	16,8
8	1 : 2	450	70,5	11,8	14,4

Контактирование ацетофенона, *p*-метилацетофенона, *p*-этилацетофенона и пинаколина с аммиаком. Проводилось также на катализаторе $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ при температуре 400°. Молярное отношение кетонов к аммиаку равно 1 : 2. Объемная скорость подачи кетонов — 1,4 час$^{-1}$. Катализат, полученный в процессе реакции, обрабатывался, как и в предыдущих случаях. При этом ни с одним из кетонов оснований не было получено.

ВЫВОДЫ

1. Каталитической конденсацией метилфенилвинилэтинилкарбинола с аммиаком, а также ацетофенона с винилацетиленом и аммиаком на катализаторе $Cd_3(PO_4)_2/Al_2O_3$ при 400° получен 2-метил-6-фенилпиридин.

2. Аналогичное взаимодействие *p*-метилацетофенона, *p*-этилацетофенона и пинаколина с винилацетиленом и аммиаком дает 2-метил-6-(*p*-метилфенил)-, 2-метил-6-(*p*-этилфенил)- и 2-метил-6-трет.бутилпиридины.

Институт химии
Восточно-Сибирского филиала
Академии наук СССР

Поступило
20.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Котляревский и Л. И. Верещагин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 715; **1960**, № 7.
2. И. Н. Назаров, И. Л. Котляревский, Ж. общ. химии **18**, 903 (1948).
3. R. Frank, R. Meikle, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4184 (1950).
4. M. Scholtz, Ber. **28**, 1726 (1895).
5. M. Ferles, I. Jizba, Chemie pyridinu, Praha, 1957, стр. 82, 88.

ПОПРАВКА

В № 7 журнала на стр. 1272 последнюю строку заголовка следует читать так: Сообщение 2. Получение коллидинов.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

М. А. ЧЕЛЬЦОВА и А. Д. ПЕТРОВ

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИ- И ТРИФЕНИЛАЛКАНОВ И ИХ ГИДРЮРОВ СОСТАВА C_{23}—C_{27}

СООБЩЕНИЕ 3. СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ТРИФЕНИЛАЛКИЛМЕТАНОВ

В предыдущей работе [1] нами были получены некоторые дициклогексилфенилалкилметаны ряда $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)CR$, где $R=C_1$, $C_{4\text{-изо}}$, C_6, $-\underset{\displaystyle C_2}{\underset{|}{C}}-(C)_4$, путем неполного гидрирования соответствующих трифенилалкилметанов. В настоящей работе мы продолжили это исследование и получили $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)C(C)_7$ и $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)-C-\underset{\displaystyle C}{\underset{|}{C}}(C)_5$ селективным гидрированием соответствующих трифенилалкилметанов. Кроме того, были получены 1,7-дифенил-4-циклогексилгептан, 1,7-дифенил-4-гексилгептан Mg-органическим синтезом. Свойства этих углеводородов указаны в табл. 1 и 2. Из углеводородов, содержащих в молекуле фенильные и циклогексильные кольца типа $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)CR$ и $(C_6H_5)_2(C_6H_{11})CR$, описаны в литературе лишь неполные гидрюры самого трифенилметана. $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)CH$, полученный Годшо [2] гидрированием $(C_6H_5)_3CH$ над Ni при 220° [т. кип. 210—212° (20 *мм*); d_4^{13}0,9894] и $(C_6H_{11})(C_6H_5)_2CH$, полученный Нейнхоффером [3] гидрированием $(C_6H_5)_3CH$ над окисью платины при комнатной температуре (т. пл. 56°).

В настоящем исследовании мы продолжили опыты по селективному гидрированию трифенилалкилметанов в условиях более низких температур. Нами были подвергнуты неполному гидрированию трифенилалкилметаны $(C_6H_5)_3CR$, где $R=C_4$, $C_{4\text{-изо}}$, C_6, как при 100° никелем Ренея, так и при 180° с катализатором Бага под давлением. Гидрюры, представляющие собой смеси углеводородов разной степени гидрирования, подвергались разделению на хроматографической колонке с силикагелем марки АСМ. Предварительно были подобраны условия, позволяющие разделять искусственно составленные смеси из трициклогексил- и трифенилалканов. Результаты хроматографического разделения указанных выше гидрюров показали, что снижение температуры гидрирования не позволяет получать углеводороды типа $(C_6H_5)_2(C_6H_{11})CR$. Продукты гидрирования состояли помимо не вошедших в реакцию трифенилалкилметанов (до 60%) из небольших количеств дициклогексилфенилалкилметанов (до 20%) и трициклогексилалкилметанов (до 10%); моноциклогексилдифенилалкилметаны отсутствовали. На основании полученных результатов механизм гидрирования трифенилалкилметанов в трициклогексилалкилметаны над никелевыми катализаторами представляется нам в следующем виде:

$$(C_6H_5)_3CR \xrightarrow[\text{кат. Бага } 180-280^\circ]{\text{Ni Ренея } 100-140^\circ} (C_6H_{11})_2(C_6H_5)CR \xrightarrow[170-180^\circ]{\text{Ni Ренея}} (C_6H_{11})_3CR;\ (C_6H_{11})_2CHR^{*}$$

По-видимому, скорость гидрирования трех фенильных колец в трифенилалкилметанах неодинакова. Первые два фенильных кольца гидрируются с большей скоростью и при более низкой температуре. Третье кольцо гидрируется с меньшей скоростью, и полностью оно может быть прогидрировано лишь при более высокой температуре.

Получение углеводородов ряда $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)CR$ селективным гидрированием трифенилалкилметанов (в оптимальных условиях — гидрированием при 140° с никелем Ренея и 270° — с катализатором Бага углеводороды получаются с выходом 50%) имеет и препаративный интерес. В самом деле получение этого ряда углеводородов Mg-органическим синтезом по схеме

$$(C_6H_{11})_2(C_6H_5)CX + RMgX \longrightarrow (C_6H_{11})_2(C_6H_5)CR + MgX_2$$

затруднено вследствие нестойкости подобных галоидгидринов [5] и склонности их с выделением частицы HX переходить в $(C_6H_{11})(C_6H_5)C=$ =⟨циклогексилиден⟩. Последний, подвергаясь изомеризации, переходит в $(C_6H_{11})(C_6H_5)C$—⟨циклогексенил⟩. Синтез 1,7-дифенил-4-циклогексилгептана и 1,7-дифенил-4-гексилгептана позволил сравнить свойства этих углеводородов со свойствами ранее синтезированного нами 1,4,7-трифенилгептана. Таким образом, мы смогли оценить изменение свойств в трифенилалкане с рассредоточенными кольцами при замене одного из фенильных колец на гексильный и циклогексильный радикалы (табл. 1). Замена фенильного кольца у 4-го углерода на циклогексильное приводит к небольшому повышению температуры застывания, а замена на гексильный радикал — к резкому снижению температуры застывания (до —60°).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

1,7-Дифенил-4-гексилгептан. Из 145 *г* (0,73 *М*) 1-бром-3-фенилпропана, 18 *г* (0,75 *М*) Mg и 57 *г* (0,36 *М*) этилового эфира энантовой кислоты получено 63 *г* (50%) продукта с т. кип. 225—235° (5 *мм*), являющегося смесью 1,7-дифенил-4-гексилгептанола-4 и продуктов его дегидратации. После нескольких перегонок удалось выделить карбинол с т. кип. 241° (5 *мм*); d_4^{20} 1,9599; n_D^{20} 1,5260; найдено *MR* 112,69. $C_{25}H_{36}O$. Вычислено *MR* 111,97. Найдено: C 85,81; H 10,50; OH 4,83%.

---

* В предыдущей работе [1] показано, что гидрирование сопровождается частичным отрывом одного из колец и образованием $(C_6H_{11})_2CHR$.

** В экспериментальной части принимала участие лаборант В. П. Крухтанова.

Таблица 1

Углеводороды	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	Т. заст. в °C	d_4^{20}	n_D^{20}	MR найдено	MR вычислено	Найдено в % C	Найдено в % H	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Вязкость в сст 20°	50°	100°	150°
C_6H_5–C–C–C–C(C_6H_{13})–C–C–C–C_6H_5 $C_{25}H_{36}$	143—145(0,5)	—60	0,9148	1,5120	110,34	110,45	88,90 88,99	11,13 11,17	89,20	10,80	31,89	9,88	3,21	1,65
C_6H_5–C–C–C–C(C_6H_{11})–C–C–C–C_6H_5 $C_{25}H_{34}$	182—185(1)	—10	0,9705	0,5419	108,40	108,25	90,01 89,92	10,20 10,11	89,74	10,26	967,79	51,40	5,24	3,08
C_6H_5–C–C–C–C(C_6H_5)–C–C–C–C_6H_5 [4]	205—206(0,5)	—15	1,0013	1,5650							97,85	20,50	5,49	1,65

Таблица 2

Углеводороды	Т. заст. в °C	До хроматографии d_4^{40}	До хроматографии n_D^{40}	После хроматографии d_4^{40}	После хроматографии n_D^{40}	MR найдено	MR вычислено	Найдено в % C	Найдено в % H	Вычислено в % C	Вычислено в % H
$(C_6H_{11})_2(C_6H_5)$C–C–C–C–C* [1] $C_{23}H_{36}$	0	0,9700	1,5390	0,9631	1,5380	101,46	100,40	89,30 89,28	10,84 10,84	88,44	11,56
$(C_6H_{11})_2(C_6H_5)$C–C–C(C*)(C) [1] $C_{23}H_{36}$	—2	0,9714	1,5370	0,9601	1,5320	100,39	100,40	88,74 88,96	11,34 11,53	88,44	11,56
$(C_6H_{11})_2(C_6H_5)C(C)_6$* [1] $C_{25}H_{40}$	—2	0,9458	1,5200	0,9513	1,5230	109,30	109,65	87,97 88,05	11,84 11,85	88,15	11,85
$(C_6H_{11})_2(C_6H_5)C(C)_7$ $C_{26}H_{42}$	15	0,9538	1,5230	0,9547	1,5250	113,50	114,30	87,87 88,07	11,86 11,88	88,04	11,97*
$(C_6H_{11})_2(C_6H_5)$C–C($C)_5$ (–C) $C_{27}H_{44}$	34	0,9577	1,5265	0,9630	1,5320	118,68	118,85	88,66 88,67	11,11 11,10	87,95	12,05

* Вязкость при 50° 530 *сст*, при 100°—231 *сст*, при 150°—5,03 *сст*.

Вычислено C 85,13; H 10,33; OH 4,54%. Полученный карбинол дегидратировался, по Циглеру [6], и из 42,5 *г* его было получено 17 *г* (43%) смеси олефинов с т. кип. 205—206° (1 *мм*); d_4^{20} 0,9306; n_D^{20} 1,5250; найдено *MR* 110,10. $C_{25}H_{34}$. Вычислено *MR* 109,98. При гидрировании 17 *г* смеси олефинов с никелем Ренея при 40°, под давлением H_2, получено 11 *г* (65%) 1,7-дифенил-4-гексилгептана (табл. 1).

1,7-Дифенил-4-циклогексилгептан. Из 120 *г* (0,6 *M*) 1-бром-3-фенилпропана, 14,5 *г* (0,6 *M*) Mg и 51 *г* (0,32 *M*) этилового эфира циклогексилкарбоновой кислоты получено 50 *г* (45%) смеси 1,7-дифенил-4-циклогексилгептанола-4 и продуктов его дегидратации. Из 50 *г* смеси при дегидратации, по Циглеру [6], получено 25 *г* олефинов с т. кип. 193—194° (1 *мм*); n_D^{20} 1,5460. При гидрировании 21,5 *г* смеси олефинов в условиях, указанных выше, получено 14 *г* (65%) 1,7-дифенил-4-циклогексилгептана (табл. 1).

Дициклогексилфенилизооктилметан. 14 *г* трифенилизооктилметана [7] гидрировались с 4 *г* никеля Ренея при 140° под давлением H_2 до прекращения поглощения водорода. Получено 10 *г* гидрюра, из которого при перегонке под уменьшенным давлением получены две фракции: I, т. кип. до 175° (2 *мм*); n_D^{40} 1,5130; 5 *г* и II, т. кип. 175° (2 *мм*); d_4^{40} 0,9577; n_D^{40} 1,5265; 4,5 *г*. Опыт был повторен и было получено 8,5 *г* фракции II. Раньше чем подвергать хроматографированию полученный гидрогенизат предварительно были найдены условия разделения искусственно составленных смесей из трифенил- и трициклогексилалканов

Смесь 1 *г* $(C_6H_5)_3C(C)_6$ (n_D^{70} 1,5655) и 1 *г* $(C_6H_{11})_3C{-}C{-}C\langle{C \atop C}$

(n_D^{50} 1,4972) в растворе н. гексана пропускалась через колонку с 150 *г* силикагеля; высота нижней части 56,5 *см*; диаметр 1,0 *см*, высота верхней части 42,0 *см*; диаметр 2,2 *см*. Вымывание производилось вначале н.гексаном, затем бензолом и этанолом. Получено 0,75 *г* $(C_6H_{11})_3C{-}C{-}C\langle{C \atop C}$

(n_D^{40} 1,5010) и 0,68 *г* $(C_6H_5)_3C(C)_6$ (n_D^{70} 1,5610). Смесь 2 *г* $(C_6H_5)_2C(C)_6$ (n_D^{20} 1,5390) и 2 *г* $(C_6H_{11}C{-}C{-}C)_2{-}C{-}C{-}C_6H_{11}$ (n_D^{20} 1,4910) в н. гексане подвергались хроматографированию в тех же условиях. Получено 1,66 *г* $(C_6H_{11}{-}C{-}C{-}C)_2{-}C{-}C{-}C_6H_{11}$ (n_D^{20} 1,5040) и 1,5 *г* $(C_6H_5)_2C(C)_6$ (n_D^{20} 1,5365). В тех же условиях 8,5 *г* фракции II гидрюра $(C_6H_5)_3{-}\underset{|\atop C}{C}{-}(C)_6$ подвергались хроматографированию, и в результате

получено 6,16 *г* $(C_6H_{11})_2(C_6H_5){-}C{-}\underset{|\atop C}{C}(C)_6$ (см. табл. 2) и 0,7 *г* $(C_6H_{11})_3C{-}\underset{|\atop C}{C}(C)_6$

(n_D^{40} 1,5080). Из 5,76 *г* $(C_6H_{11})_2(C_6H_5){-}C{-}\underset{|\atop C}{C}(C)_6$ 41 *г* HNO_3 (60%).

70 *г* H_2SO_4 (концентрированной) в условиях, указанных Хаучем и др. [8], нами получено нитросоединение. Найдено: C 79,24; H 9,47; N 4,28%. $(C_6H_{11})_2(C_6H_4NO_2)C{-}\underset{|\atop C}{C}(C)_6$, Вычислено: C 78,38; H 10,50;

N 3,39%.

Дициклогексилфенилгептилметан. 9 *г* трифенилгептилметана [7] подвергались неполному гидрированию с 2 *г* никеля Ренея при 140—150° под давлением водорода, до прекращения его поглощения. Полученный гидрогенизат в количестве 7 *г* был перегнан под уменьшенным давлением и было выделено 4 *г* (~50%) продукта с т. кип. 180—181° (4 *мм*); d_4^{40} 0,9538; n_D^{20} 1,5230; из них 3 *г* подвергались хроматографированию и было получено 2 *г* $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)C(C)_7$ (табл. 2).

18 *г* трифенилгексилметана подвергались гидрированию с 5 *г* катализатора Бага при 180° под давлением водорода до прекращения погло-

щения. Полученный гидрогенизат в количестве 17 *г* перегонялся под уменьшенным давлением и были получены три фракции: I, т. кип. до 197° (3 *мм*); 2 *г*; II, т. кип. 197—203° (3 *мм*); d_4^{40} 0,9625; n_D^{40} 1,5360 и фр. III, т. кип. 203° (3 *мм*); d_4^{40} 0,9750; n_D^{40} 1,5470. Сумма фракций II и III равнялась 14 *г*.

6 *г* фракции III подвергались хроматографированию и было получено 5,15 *г* продукта, из них: 1,19 *г* (23%) $(C_6H_{11})_3C(C)_6$; 1,85 *г* (36%) $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)C(C)_6$; 0,75 *г* промежуточной фракции (n_D^{40} 1,5530—1,5690) и 1,32 *г* (41%) $(C_6H_5)_3C(C)_6$. При повторном хроматографировании $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)C(C)_6$ рефракция последнего не изменялась. При повторном хроматографировании промежуточной фракции получено два продукта: а) n_D^{40} 1,5270 и б) n_D^{40} 1,5590.

167 *г* трифенилизобутилметана гидрировались с 25 *г* никеля Ренея при 100° под давлением водорода до прекращения его поглощения; 160 *г* гидрогенизата подвергались перегонке под уменьшенным давлением. Получены следующие фракции: I, т. кип. до 153° (5 *мм*), n_D^{40} 1,5150; 18 *г*; II, т. кип. 153—155° (1,5 *мм*); d_4^{40} 0,9687; n_D^{40} 1,5365; 20 *г*; III, т. кип. 168° (5 *мм*); d_4^{40} 0,9718; n_D^{40} 1,5370; 20 *г*; IV, т. кип. 168—175° (5 *мм*); n_D^{40} 1,5610; 92 *г*. Выход фракций II и III 24%. 2,5 *г* смеси этих фракций подвергались хроматографированию. Получено 1,7 *г* (68%)

$(C_6H_{11})_2(C_6H_5)C{-}C{-}C\begin{smallmatrix}\diagup C\\ \diagdown C\end{smallmatrix}$, 0,03 *г* $(C_6H_{11})_3C{-}C{-}C\begin{smallmatrix}\diagup C\\ \diagdown C\end{smallmatrix}$ и 0,4 *г* промежуточной

фракции с n_D^{40} 1,5440. Опыты были повторены и было получено 6,5 *г* $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)C{-}C{-}C\begin{smallmatrix}\diagup C\\ \diagdown C\end{smallmatrix}$ и 1,5 *г* промежуточной фракции. Последняя, в количестве 1,5 *г*, подвергалась повторному хроматографированию; в результате получено 0,96 *г* продукта с n_D^{40} 1,5340 и следы продукта с n_D^{40} 1,5900. Из 5 *г* $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)C{-}C{-}C\begin{smallmatrix}\diagup C\\ \diagdown C\end{smallmatrix}$ в условиях, указанных выше, было получено нитросоединение с т. пл. 101—102° (из хлороформа и бензола). Найдено: C 75,06; H 8,92; N 4,05%. $(C_6H_{11})_2(C_6H_4NO_2)CH$. Вычислено: C 75,67; H 9,06; N 4,65%.

20 *г* трифенилбутилметана гидрировались с 6 *г* катализатора Бага при 200° под давлением водорода до прекращения его поглощения. Полученный гидрогенизат в количестве 18 *г* подвергался перегонке под уменьшенным давлением; получены фракции: I, т. кип. 178° (2 *мм*); 3 *г*; II, т. кип. 178—183° (2 *мм*); *d* 1,0035; n_D^{40} 1,5670; 5 *г* и III, т. кип. 183—191° (2 *мм*); d_4^{40} 1,0116; n_D^{40} 1,5670; 8 *г*. Фракция III подвергалась хроматографированию и было получено 7 *г* продукта, из них 0,14 *г* (2%) $(C_6H_{11})_3C(C)_4$; 1,63 *г* (23%) $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)C(C)_4$; ($n_D^{40}$ 1,5300) и 5,25 *г* (75%) $(C_6H_5)_3C(C)_4$; (n_D^{40} 1,5700). Константы $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)C(C)_4$ после повторного хроматографирования представлены в табл. 2. Углеводород был подвергнут нитрованию в условиях, указанных выше. Найдено: N 3,38%. $(C_6H_{11})_2(C_6H_4NO_2)C(C)_4$. Вычислено: N 3,92%.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены 1,7-дифенил-4-гексилгептан, 1,7-дифенил-4-циклогексилгептан, 1,1-дициклогексил-1-фенилгептан, 1,1-дициклогексил-1-фенил-2-метилоктан. Определены температуры застывания и вязкостные свойства этих углеводородов.

2. При гидрировании трифенилалкилметанов над никелевыми катализаторами образуются: дициклогексилфенилалкилметаны и трицикло-

гексилалкилметаны, которые могут быть разделены фракционированием и хроматографированием.

3. Селективное гидрирование трифенилалкилметанов в углеводороды ряда $(C_6H_{11})_2(C_6H_5)CR$ может быть проведено в оптимальных условиях с выходом до 50%, что делает этот метод интересным и в препаративном отношении.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
12.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Чельцова и А. Д. Петров, Ж. общ. химии **27**, 600 (1957).
2. M. Godchot, Compt. rend **147**, 1058 (1908); Bull. Soc. chim. France (4), **7**, 958 (1908).
3. O. Neunhoeffer, Liebigs Ann. Chem. **509**, 115 (1934).
4. М. А. Чельцова и А. Д. Петров, Ж. общ. химии **29**, 820 (1959).
5. A. Klages, Ber. **35**, 2638 (1902).
6. K. Ziegler, K. Richter, B. Schnell, Liebigs Ann. Chem. **443**, 171 (1925).
7. М. А. Чельцова, А. Д. Петров и Ю. П. Егоров, Ж. общ. химии **28**, 945 (1958).
8. A. Hautzsch, F. Hein, Ber. **52**, 495 (1919).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

М. А. ПОПОВ и Н. И. ШУЙКИН

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НИТРИЛОВ

СООБЩЕНИЕ 3. ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ НИТРИЛОВ

Каталитическим путем ароматические нитрилы получаются из различных исходных веществ. Митчел и Рейд [1] приготовляли бензонитрил и нитрил β-фенилпропионовой кислоты пропусканием паров соответствующих кислот вместе с аммиаком над силикагелем при 500°. Для проведения реакции между ароматическими углеводородами и аммиаком Колдуэлл и Чапман [2] предложили применять в качестве катализаторов окислы молибдена или вольфрама при 455—675°. Риттер и Шмидт [3] получали до 80% бензонитрила из фталевого ангидрида и аммиака в присутствии окиси алюминия при 500°. Уиллетт и Пейлтроп [4] рекомендуют пользоваться окислами алюминия, никеля или кремния для синтеза нитрилов из галоидированных в ядре ароматических соединений и синильной кислоты. Рейлли [5] взял патент на получение ароматических нитрилов из N-алкилзамещенных ароматических аминов и окиси азота в контакте с силикагелем, покрытым серебром, при температуре 450—550°. Во избежание взрыва окись азота разбавлялась чистым азотом. Выход нитрила не превышал 23%. Мак-Кивер и Немек [6] синтезировали бензонитрил с выходом до 96% путем пропускания паров бензойной кислоты и аммиака над окисью молибдена при 200—250°.

В предыдущих сообщениях [7] нами было показано, что первичные алифатические спирты превращаются в нитрилы под действием аммиака в присутствии никель-глиноземного катализатора при 270—330°. Было установлено, что выход нитрилов зависит от числа углеродных атомов в молекуле исходного спирта. Целью настоящей работы является нахождение оптимальных условий синтеза нитрилов из ароматических спиртов и аммиака в присутствии никель-глиноземного катализатора и установление влияния фенильного радикала на состав продуктов реакции. Для опытов были взяты бензиловый спирт, β-фенилэтанол и γ-фенилпропанол. Реакция проводилась под обыкновенным давлением при 270—390° в контакте с катализаторами, содержащими 3, 7, 5 и 15% восстановленного никеля, отложенного на окиси алюминия.

Результаты систематического исследования показывают, что при действии аммиака на бензиловый спирт в проточной системе при 390° в присутствии 3%-ного никель-глиноземного катализатора образуется бензонитрил с выходом 51,7% от теорет.

$$C_6H_5-CH_2OH + NH_3 \xrightarrow[390^\circ]{3\%\ Ni-Al_2O_3} C_6H_5-CN + H_2O + 2H_2.$$

Взаимодействие с аммиаком β-фенилэтанола при 300° и γ-фенилпропанола при 330° на 7,5%-ном никель-глиноземном катализаторе также

приводит к образованию соответствующих нитрилов-нитрила фенилуксусной кислоты с выходом 44,8% от теорет.

$$C_6H_5-CH_2CH_2OH + NH_3 \xrightarrow[300^\circ]{7,5\%\ Ni-Al_2O_3} C_6H_5-CH_2CN + H_2O + 2H_2$$

и нитрила β-фенилпропионовой кислоты с выходом 50,8% от теорет.

$$C_6H_5-CH_2CH_2CH_2OH + NH_3 \xrightarrow[330^\circ]{7,5\%\ Ni-Al_2O_3} C_6H_5-CH_2CH_2CN + H_2O + 2H_2.$$

Эти условия синтеза нитрилов мы считаем оптимальными. Уловить возможную промежуточную стадию образования амида в принятых условиях не удалось.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физические константы исходных ароматических спиртов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства спиртов, взятых для исследования

Наименование	Наши препараты			Литературные данные			Лит. ссылка
	т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	т. кип. в °C	уд. вес	коэфф. рефракции	
Бензиловый	204 (748)	1,0491	1,5405	205,4—205,7	1,0498	1,5403	[8,9]
β-Фенилэтанол	218—219 (749)	1,0218	1,5355	219—221	1,0234	1,53574	[10]
γ-Фенилпропанол	232—233 (747)	1,0078	1,5335	235	1,0079	1,53565	[11,12]

Условия приготовления катализаторов и описание прибора для опытов приведены в нашем сообщении [7]. Во всех опытах молярное отношение аммиака к спирту было ~2, объемная скорость пропускания спирта составляла 0,2 час$^{-1}$, кажущийся объем катализатора 65 *мл*. В катализатах, просушенных сульфатом натрия, определялось содержание нитрила путем гидролиза навески 50%-ной серной кислотой. Образующаяся при этом ароматическая кислота извлекалась хлороформом, затем растворитель отгонялся, а остаток обрабатывался 0,5 *N* раствором едкого натра; избыток последнего оттитровывался затем соляной кислотой. Катализат контрольных опытов, выполненных при оптимальных условиях, служил для выделения составных частей и их характеристики.

В табл. 2 помещены результаты опытов цианирования бензилового спирта. По количеству собранного катализата и по содержанию в нем бензонитрила оптимальными условиями для цианирования этого спирта следует считать температуру 390° и наличие катализатора, содержащего 3% никеля на активной окиси алюминия. При таких условиях проводился контрольный опыт продолжительностью 5 час. Катализат собирался по частям через каждый час. Содержание нитрила определялось в 1-, 3- и 5-й порциях, а также в соединенном катализате.

Таблица 2

Каталитическое цианирование бензилового спирта

Номер опыта	Температура в °С	Продолж. опыта в мин.	Катализатор	Взято для опыта в *г*		Получено сухого катализата в *г*	Содержание бензонитрила в катализате в %
				спирта	аммиака		
1	270	30	3% Ni на Al_2O_3	6,8	2,2	5,6	52,9
2	300	30	То же	6,8	2,1	5,5	46,5
3	330	30	»	6,8	2,1	5,5	46,0
4	360	30	»	6,8	2,1	5,5	50,8
5	390	30	»	6,8	2,2	5,6	69,0
6	270	30	7,5% Ni на Al_2O_3	6,8	2,2	5,6	22,8
7	300	30	То же	6,8	2,1	5,5	55,4
8	330	30	»	6,8	2,1	4,6	48,6
9	360	30	»	6,8	2,1	4,9	42,0
10	390	30	»	6,8	2,1	5,2	51,9
11	270	30	15% Ni на Al_2O_3	6,8	2,1	4,3	31,8
12	300	30	То же	6,8	2,2	4,8	53,5
13	330	30	»	6,8	2,1	4,8	53,9
14	360	30	»	6,8	2,2	4,4	49,2
15	390	30	»	6,8	2,1	4,2	44,7
16—1	390	60	3% Ni на Al_2O_3	13,6	4,2	12,0	64,1
16—3	390	60	То же	13,6	4,4	12,9	65,8
16—5	390	60	»	13,6	4,4	13,0	69,7

Для исследования состава было взято 41,5 *г* сухого катализата; из него в первую очередь было выделено 0,5 *г* аминов. Приготовленный из них хлороплатинат содержал 22,62% платины. Содержание платины в хлороплатинатах для первичного, вторичного и третичного бензиламинов вычислено соответственно 31,27, 24,27 и 19,83%. Следовательно, выделенное вещество являлось смесью бензиламинов. Окончательная разгонка тщательно высушенной нитрильной части катализата при 752 *мм* дала: Фр. I, т. кип. 92—105°; 3,1 *г;* фр. II, т. кип. 105—111°; 5,3 *г;* d_4^{20} 0,8655; n_D^{20} 1,4955; фр. III, т. кип. 111—188°; 1,0 *г*; фр. IV, т. кип. 188—190°; 24,3 *г;* d_4^{20} 1,0052; n_D^{20} 1,5325; остаток 3,5 *г*.

Часть фракции II была окислена перманганатом калия, в результате чего было выделено белое кристаллическое вещество с т. пл. 122°; оно возгонялось без разложения и представляло собой бензойную кислоту. Следовательно, фракция II состояла из толуола, для которого в литературе [13] дается т. кип. 110,65—110,70° (760 *мм*); d_4^{20} 0,8661; n_D^{20} 1,49675 При гидролизе фракции IV была получена бензойная кислота с т. пл. 122°. По литературным данным бензонитрил имеет т. кип. 191,3° [14]; d_4^{20} 1,0051 [15]; n_{20}^{17} 1,53225 [16]. На основании приведенных данных следует считать, что фракция IV представляет собой практически чистый бензонитрил. За время контрольного опыта было израсходовано 68,0 *г* бензилового спирта. Получено сырого катализата 81,0 *г*, а сухого — 63,4 *г*. В последнем определено 66,7% нитрила. Из 41,5 *г* сухого катализата разгонкой было выделено 24,3 *г* бензонитрила, что дает выход 62,2% от теорет. В опыте 16—3 было собрано за 30 мин. 1616 *мл* газа (НТД), содержащего 96,2% водорода.

Данные опытов по цианированию β-фенилэтанола приведены в табл. 3. Оптимальной температурой для получения нитрила фенилуксусной кислоты в присутствии катализатора, содержащего 7,5% никеля на окиси алюминия, следует считать 300°; в этих условиях содержание нитрила в катализате достигает 46%. Из 42,0 *г* этого катализата было выделено 1,6 *г* аминов. В приготовленном из них хлороплатинате найдено 21,63% платины. Для хлороплатинатов первичного, вторичного и третичного фенилэтиламинов содержание платины вычислено соответ-

Таблица 3

Каталитическое цианирование β-фенилэтанола

Номер опыта	Температура в °C	Продолжительность опыта в мин.	Катализатор	Взято для опыта в г		Получено сухого катализата в г	Содержание нитрила в катализате в %
				спирта	аммиака		
1	270	30	3% Ni на Al_2O_3	6,6	2,0	7,0	19,3
2	300	30	То же	6,6	2,0	7,4	30,1
3	330	30	»	6,6	2,0	7,3	40,2
4	360	30	»	6,6	2,0	7,4	22,1
5	390	30	»	6,6	2,2	6,0	18,4
6	270	30	7,5% Ni на Al_2O_3	6,6	2,2	6,3	40,0
7	300	30	То же	6,6	2,0	6,3	46,7
8	330	30	»	6,6	2,1	6,9	27,6
9	360	30	»	6,6	2,1	5,9	16,2
10	390	30	»	6,6	2,0	5,5	11,9
11	270	30	15% Ni на Al_2O_3	6,6	2,2	6,4	12,3
12	300	30	То же	6,6	2,0	6,2	26,3
13	330	30	»	6,6	2,1	6,6	12,6
14	360	30	»	6,6	2,1	5,4	4,2
15	390	30	»	6,6	2,0	4,3	2,9
16-1	300	60	7,5% Ni на Al_2O_3	13,2	4,2	12,3	46,4
16-3	300	60	То же	13,2	4,0	12,5	45,3
16-5	300	60	»	13,2	4,0	13,4	46,5

ственно 29,93, 22,69 и 18,28%. Фракционированием при 749 *мм* нитрильной части катализата получено: фр. I, т. кип. 108—133°; 3,2 *г*; фр. II, т. кип. 133—135°; 10,1 *г*; d_4^{20} 0,8673; n_D^{20}1,4960; фр. III, т. кип. 135—232°; 0,6 *г*; фр. IV, т. кип. 232—234°; 19,0 *г*; d_4^{20} 1,01576; n_D^{20}1,5243; остаток 4,5 *г*.

Фракция II представляла собой этилбензол, который по литературным данным [13] имеет т. кип. 136,1° (760 *мм*); d_4^{20} 0,8672; n_D^{20}1,49593. При гидролизе части фракции IV была получена кислота с т. пл. 78°. В литературе [16] для нитрила фенилуксусной кислоты приводится т. кип. 233,5° [17]; d_4^{20} 1,0157 [15]; n_D^{17}1,52432 [16], а также т. пл. 78° [18]. Следовательно, фракция IV состояла из нитрила фенилуксусной кислоты. За время контрольного опыта было израсходовано 66,0 *г* β-фенилэтанола. При этом было получено 72,3 *г* сырого катализата (62,9 *г* сухого); содержание нитрила в нем составляло 46,1%. Для исследования было взято 42,0 *г* сухого катализата, из которого выделено 19,0 *г* нитрила, что составляет выход 44,8% от теорет.

В опыте 16-3 за 30 мин. было собрано 1090 *мл* газа (НТД), содержащего 89,8% водорода.

Результаты каталитического цианирования γ-фенилпропанола приведены в табл. 4. Как видно из приведенных данных, оптимальными условиями для синтеза нитрила β-фенилпропионовой кислоты являются температура 330° и наличие катализатора, содержащего 7,5% никеля на активной окиси алюминия. Содержание нитрила в катализате достигало в этих условиях 60%. Для исследования было взято 40,0 *г* сухого катализата; из него было выделено 0,7 *г* аминов. Приготовленный из них хлороплатинат содержал 23,26% платины. Содержание платины в хлорплатинатах первичного, вторичного и третичного фенилпропиламинов вычислено соответственно 28,70, 21,30 и 16,93%. При разгонке нитрильной части катализата были выделены следующие фракции: фр. I, т. кип. 130—156°; 2,1 *г*; фр. II, т. кип. 156—158°; 7,0 *г*; d_4^{20} 0,8615; n_D^{20}1,4925: фр. III, т. кип. 158—246°; 2,4 *г*; фр. IV, т. кип. 246—248°; 22,6 *г*; d_4^{20} 1,0014; n_D^{20}1,5225 содержит 99,9% нитрила фенилпропионовой кислоты; остаток 3,6 *г*.

Таблица 4

Каталитическое цианирование γ-фенилпропанола

Номер опыта	Температура в °C	Продолжительн. опыта в мин.	Катализатор	Взято для опыта в г		Получено высушенного катализата в г	Содержание нитрила в катализате в %
				спирта	аммиака		
1	300	30	3% Ni на Al_2O_3	6,6	1,6	6,3	12,5
2	330	30	То же	6,6	1,8	6,7	44,8
3	360	30	»	6,6	1,8	5,7	46,1
4	390	30	»	6,6	1,6	5,0	33,5
5	300	30	7,5% Ni на Al_2O_3	6,6	1,8	5,3	58,8
6	330	30	То же	6,6	1,6	5,2	62,4
7	360	30	»	6,6	1,8	6,1	45,8
8	390	30	»	6,6	1,8	5,2	33,8
9	270	30	15% Ni на Al_2O_3	6,6	1,8	4,8	37,4
10	300	30	То же	6,6	1,6	5,3	54,1
11	330	30	»	6,6	1,6	5,6	48,0
12	360	30	»	6,6	1,8	5,4	34,6
13	390	30	»	6,6	1,8	5,4	32,7
14-1	330	60	7,5% Ni на Al_2O_3	13,2	3,4	10,4	59,2
14-3	330	60	То же	13,2	3,4	11,6	60,1
14-5	330	60	»	13,2	3,4	14,4	61,3

Фракция II представляла собой пропилбензол. По литературным данным пропилбензол имеет: т. кип. 158° (760 *мм*) [19]; d_4^{20} 0,8617 [20]; n_D^{20}1,4925 [16]. При гидролизе части фракции IV была получена кислота с т. пл. 48°. По литературным данным нитрил β-фенилпропионовой кислоты имеет т. кип. 246—248° [21] и d^{18}1,0014 [22], а β-фенилпропионовая кислота плавится при 48° [23]. Следовательно, фракция IV является нитрилом β-фенилпропионовой кислоты.

За время контрольного опыта было израсходовано 66,0 *г* фенилпропанола. Получено 72,3 *г* сырого катализата (57,1 *г* высушенного), в котором найдено 60,5% нитрила. Из 40,0 *г* сухого катализата было выделено 22,6 *г* нитрила β-фенилпропионовой кислоты, что составляет выход 50,8% от теорет. В опыте 14-3 в течение 30 мин. собрано 768 *мл* газа (НТД), содержащего 70,8% водорода.

Опыты цианирования ароматических и алифатических [7] спиртов действием аммиака показывают, что в принятых нами условиях небольшое количество образующихся при этом аминов не зависит от количества получающегося нитрила. Поэтому мы полагаем, что сначала образуется первичный амин непосредственно из спирта:

$$ArCH_2OH + NH_3 \longrightarrow ArCH_2NH_2 + H_2O.$$

Далее может итти образование вторичного и третичного аминов по схеме: $2ArCH_2NH_2 \rightarrow (ArCH_2)_2NH + NH_3$

$$(ArCH_2)_2NH + ArCH_2NH_2 \longrightarrow (ArCH_2)_3N + NH_3.$$

При этом часть аммиака разлагается на поверхности катализатора на азот и водород $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$, а последний, так же как и образующийся в основной реакции цианирования, восстанавливает некоторое количество образовавшегося нитрила в ароматический углеводород

$$ArCN + 3H_2 \longrightarrow ArCH_3 + NH_3.$$

Образование толуола и аммиака при пропускании паров бензонитрила и водорода над никелем при 200° наблюдали Сабатье и Сендерен [24].

ВЫВОДЫ

1. Найдены оптимальные условия синтеза бензонитрила и нитрилов фенилуксусной и β-фенилпропионовой кислот взаимодействием аммиака с бензиловым, β-фенилэтиловым и γ-фенилпропиловым спиртами на никель-глиноземном катализаторе в проточной системе.

2. В присутствии 3%-ного никель-глиноземного катализатора при 390° выход бензонитрила достигает 51,7% от теорет. Максимальные выходы нитрилов фенилуксусной (при 300°) и β-фенилпропионовой (при 330°) кислот получаются при проведении цианирования на 7,5%-ном никель-глиноземном катализаторе и составляют соответственно 44,8 и 50,8%.

3. Высказано предположение о механизме образования при синтезе нитрилов небольшого количества аминов и ароматических углеводородов в качестве побочных продуктов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Mitchell, E. Emmet Reid, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 321 (1931).
2. H. P. Coldwell, H. D. Chapman, пат. ФРГ 881342 (29.06.53); РЖХим. 10769, № 4 (1956).
3. W. Ritter, J. Schmidt, пат. ФРГ 893500 (15.10.53); РЖХим. 30302, № 10 (1956).
4. A. V. Willett, J. R. Pailtrop, Франц. пат. 1062324 (21.04.54); РЖХим. 4873, № 2 (1956).
5. E. L. Reilly, пат. США 2769832 (6.II.56); РЖХим. 5126, № 15 (1958).
6. Ch. H. Keever, J. W. Nemec, пат. США 2770641 (13.II.56); РЖХим. 54898, № 16 (1958).
7. М. А. Попов и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, № 6, 713; **1959**. 1992.
8. I. F. Norris, A. A. Ashdown, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 845 (1925).
9. Ph. Landrieu, F. Baylocq, I. R. Johnson, Bull. Soc. chim. France [4], **45**, 46 (1929).
10. V. Grignard, Comp. rend **141**, 44 (1905).
11. H. D. Law, J. Chem. Soc. **1912**, 101, 1030.
12. J. W. Brühl, Liebigs, Ann. Chem. **200**, 191 (1880).
13. J. H. Mathews, J. Amer. Chem. Soc. 48, 569 (1926).
14. J. Timmermans, Bull. Soc. chim. belges. **25**, 300 (1911); Chem. Zbl. **1911**, 11, 1016.
15. W. E. St. Turner, E. W. Merry, J. Chem. Soc. **1910**, **97**, 2075.
16. A. Cotton, H. Mouton, Ann. Chim. Phys [8], 28, 214 (1913).
17. F. V. Grimm, W. A. Patrick, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2799 (1923).
18. L. Wolf, K. Greulich, Liebigs Ann. Chem. **394**, 44 (1912).
19. Th. W. Richards, F. Barry, J. Amer. Chem. Soc. **37**, 1000 (1915).
20. Th. W. Richards, J. W. Shipley, J. Amer. Chem. Soc. **38**, 996 (1916).
21. F. I. Wilson, W. M. Hyslop, J. Chem. Soc. **1923**, 123, 2616.
22. A. W. Hofmann, Ber. **7**, 520 (1874).
23. V. Grignard, Compt. rend. **138**, 1049 (1904).
24. P. Sabatier, J.-B. Senderens, Compt. rend. **140**, 486 (1905).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Н. И. ШУЙКИН, Е. А. ТИМОФЕЕВА, Т. П. ДОБРЫНИНА, Ю. Н. ПЛОТНИКОВ, Г. С. ПЕТРЯЕВА и Г. К. ГАЙВОРОНСКАЯ

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ИЗОГЕКСАНОВ

Настоящая работа является продолжением исследования по дегидрогенизации углеводородов различного строения в присутствии алюмохромокалиевого катализатора, выполненного нами ранее [1]. Было показано, что выход алкенов из разветвленных углеводородов состава C_6 значительно выше, чем из н.гексана. Однако природа образующихся непредельных углеводородов оставалась невыясненной; не был также определен индивидуальный состав газов. Данное исследование восполняет этот пробел. Произведен также термодинамический расчет реакции изогексаны⇄изогексены и сопоставлены теоретические и экспериментальные выходы изогексенов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взятые для исследования 2-метилпентан, 3-метилпентан и 2,3-диметилбутан были синтезированы при помощи реакции Гриньяра. 2,2-Диметилбутан получался пиролизом ацетата пинаколинового спирта [2]. Тщательно перегнанные на колонке, эффективностью в 40 теоретических тарелок, углеводороды обладали константами, совпадающими с литературными данными [3]. Изогексаны вводились в контакт с алюмохромокалиевым катализатором, состав и способ приготовления которого описаны в нашем предыдущем сообщении (катализатор 6) [4]. Опыты проводились в проточной системе при атмосферном давлении при 500° с объемной скоростью 0,5 час$^{-1}$; объем катализатора в трубке 30 *мл*, количество взятого в каждый опыт углеводорода 100 *мл*, продолжительность опыта ~7 час. После каждого опыта катализатор регенерировался окислением воздухом в течение 4—5 час. при 700°. В жидком катализате определялось содержание алкенов, алкадиенов и ароматических углеводородов методами, описанными нами ранее [5].

В табл. 1 приведены свойства катализатов изогексанов, а в табл. 2 — состав образующихся газов. Для сравнения приведены соответствующие

Таблица 1

Свойства катализатов изогексанов

Углеводород	Выход катализата в %	n_D^{20}	Содержание алкенов в %	Содержание диенов в %	Содержание ароматических углеводородов в %	Количество газа в *л* (НТД)
2-Метилпентан	86,0	1,3830	32,0	2,3	2,2	10,900
3-Метилпентан	88,3	1,3887	38,9	0,7	1,8	12,160
2,3-Диметилбутан	89,2	1,3875	40,1	4,5	1,5	11,230
2,2-Диметилбутан	92,9	1,3710	14,6	0,5	Нет	4,340
н. Гексан	86,6	1,4220	13,7	1,0	42,6	34,400

данные для н.гексана. Как видно из табл. 1, при дегидрировании 2-метилпентана, 3-метилпентана и 2,3-диметилбутана получается 34—40% непредельных углеводородов, а из н.гексана — 14%; при этом ароматических углеводородов из изогексанов образуется до 2%, а из н.гексана — 43%. Из 2,2-диметилбутана получается 15% непредельных углеводородов. Ароматические углеводороды в катализате 2,2-диметилбутана не обнаружены.

Таблица 2

Состав газов, полученных при катализе изогексанов
(в об. %)

Углеводород	H_2	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6 и C_4H_{10}	C_4H_8 и i-C_5H_{12}
2-Метилпентан	83,9	5,1	3,1	0,6	4,2	2,2	0,9
3-Метилпентан	89,6	5,0	3,8	0,2	0,3	0,5	0,6
2,3-Диметилбутан	86,5	5,6	1,1	0,2	4,6	1,8	0,2
2,2-Диметилбутан	72,6	8,8	11,2	1,7	1,2	2,6	1,9
н. Гексан	96,9	0,9	0,8	—	0,8	0,4	0,2

В образующихся из 2-метилпентана, 3-метилпентана и 2,3-диметилбутана газах содержалось 84—90% водорода, 9—12% в сумме метана, этана и пропана и от 1 до 4% других алкенов и алканов.

В газе из 2,2-диметилбутана присутствовало 72,6% водорода, 21,2% алканов C_1—C_3 и 6,2% остальных углеводородов. На основании этих данных можно сказать, что 2,2-диметилбутан в принятых условиях менее устойчив, чем другие изогексаны. Исследование состава жидкого катализата 2,2-диметилбутана подтвердило этот вывод.

Катализаты изогексанов разгонялись на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок, при этом снимались кривые разгонки. В разгонку бралось 100 *мл* катализата. Во фракциях определялись n_D^{20}, d_4^{20} и йодное число. Затем они анализировались при помощи спектров комбинационного рассеяния. Кроме того, фракции катализатов 2-метилпентана, 2,3-диметилбутана и 2,2-диметилбутана были проанализированы методом газо-жидкостной хроматографии. Для этой цели применялась колонка длиной 2 *м*, диаметром 6 *мм*, заполненная кизельгуром, смоченным трикрезилфосфатом, детектор, видоизмененный микропламенный [6], газ-носитель водород. Рабочая температура колонки 20 и 56°.

Предварительно были сняты хроматограммы всех изомерных гексанов, н.пентана изопентана и имеющихся в нашем распоряжении алканов и алкадиенов, а именно: 3,3-диметилбутена-1, 3-метилбутена-1, 2-метилбутена-2, 2,3-диметилбутена-1, 2,3-диметилбутена-2, 2-метилпентена-1 и 2,3-диметилбутадиена-1,3, а также других алканов, алкенов и алкадиенов, не обнаруженных в исследованных катализатах. Из этих углеводородов были составлены разнообразные по составу и по количеству компонентов смеси, которые подвергались расшифровке при помощи хроматограмм. В качестве примера приводим хроматограмму одной из искусственных смесей (фиг. 1), а также данные по составу этой смеси и результаты расшифровки (табл. 3). Как видно из табл. 3, точность анализа вполне удовлетворительная.

Таблица 3

Результаты анализа смеси углеводородов при помощи газо-жидкостной хроматографии

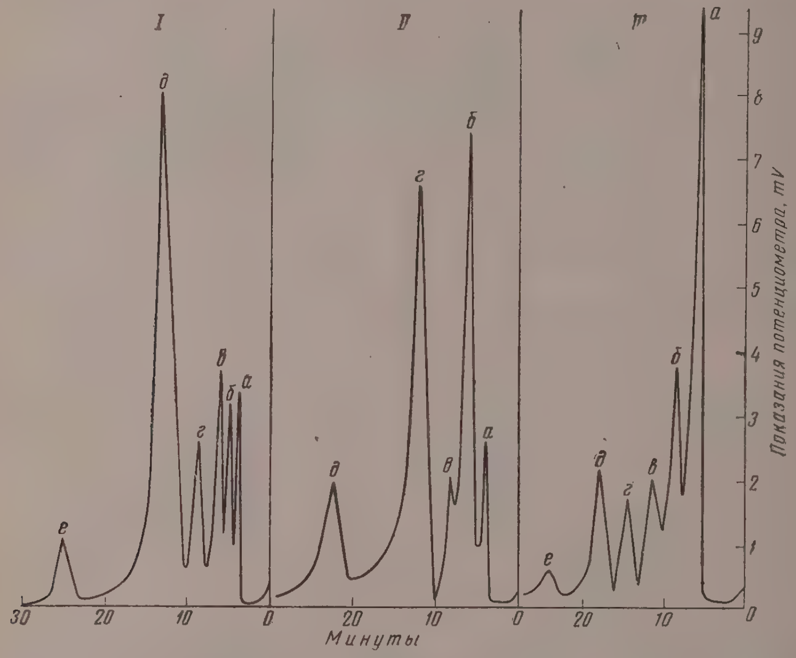
Состав смеси	Взято в вес. %	Найдено в вес. %
Изопентан	6,5	6,0
н.Пентан	6,8	5,6
3,3-Диметилбутен-1	9,9	11,0
2,3-Диметилбутан	9,1	10,8
н.Гексан	60,0	59,9
2,3-Диметилбутен-2	7,7	6,7

Таблица 4

Состав и свойства фракций катализата 2-метилпентана

Номер фракции	Пределы выкипания в °C (НТД)	Выход в об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Йодное число	Содержание непредельных в вес. %	Результаты анализа при помощи спектров комбинационного рассеяния	Результаты анализа при помощи газо-жидкостной хроматографии в %	
I	42,6—60,1	12,5	1,3740	0,6540	112,8	37,3	2-Метилпентан. 4-метилпентен-1, 4-метилпентен-2	2-Метилпентан 4-метилпентен-1 4-метилпентен-2 изопентан —	66 27 7 Следы
II	60,1—61,5	70,5	1,3760	0,6578	50,1	16,8	2-Метилпентан, 2-метилпентен-2	2-Метилпентан 2-метилпентен-2 4-метилпентен-1 4-метилпентен-2	81 3 10 6
III	61,5—65,1	7,5	1,3850	0,6697	154,2	51,2	2-Метилпентан, 2-метилпентен-2	2-Метилпентан 2-метилпентен-2 4-метилпентен-2 (4-метилпентен следы)	47 47 6
IV	65,1—75,1	8,0	1,4245	0,7130	283,3	93,7	2-Метилпентен-2, 2-метилпентадиен-2,4, бензол	2-Метилпентан 2-метилпентен-2 2,3-диметилбутен-2 2-метилпентадиен-2,4 бензол	4 30 10 41 14
Остаток		1,0	1,4775	—	182,9	60,5	Анализу не подвергался		

Количественное определение остальных алкенов и алкадиенов (4-метилпентена-2, 2-метилпентена-2, 4-метилпентена-1 и 4-метилпентадиена-2,4) методом газо-жидкостной хроматографии проводилось на основании качественных данных, полученных при помощи спектров комбинационного рассеяния. На фиг. 1 приведены хроматограммы для некоторых фракций. В табл. 4—7 даны свойства и состав фракций, определенных разными методами.



Фиг. 1. Хроматограммы искусственной смеси углеводородов и некоторых фракций катализатов изогексанов:

I — искусственная смесь: *а* — изопентан; *б* — н.пентан; *в* — 3,3-диметилбутен-1, *г* — 2,3-диметилбутан; *д* — н.гексан; *е* — 2,3-диметилбутан-2; *II* — фракция IV катализата 2-метилпентана (температура колонки 56°); *а* — 2-метилпентан; *б* — 2-метилпентен-2; *в* — 2,3-диметилбутен-2; *г* — 2-метилпентадиен-2,4; *д* — бензол; *III* — фракция III катализата 2,2-диметилбутана: *а* — 2,2-диметилбутан + 3,3-диметилбутен-1; *б* — метилпентан; *в* и *г* — 4-метилпентен 2- (цис и транс); *д* — 2-метилпентен-2 и *е* — 2,3-диметилбутадиен-1,3

Таким образом, в катализатах изогексанов, кроме неизмененных углеводородов, обнаружены указанные ниже алканы, алкены, алкадиены и ароматические углеводороды.

Катализат 2-метилпентана

```
C—C—C—C=C          17% ;   C—C=C—C         1%
  |                           |  |
  C                           C  C
C—C—C=C—C           6%;    C—C=C—C=C       3%
  |                           |
  C                           C
C—C=C—C—C           8%     C—C—C—C        <1%
  |                           |
  C                           C
```

Бензол 1%

Катализат 3-метилпентана

```
C=C—C—C—C           7;    C—C=C—C—C        25%
  |                           |
  C                           C
```

Бензол 1%

Катализат 2,3-диметилбутана

```
C—C—C=C          16—17%;   C—C—C=C—C       3%
  |  |                        |
  C  C                        C
C—C=C—C            10%;    C—C=C—C=C       2%
  |  |                        |
  C  C                        C
C—C—C=C  ⎫
  |  |   ⎪           4%;   C—C—C—C—C      <1%
  C  C   ⎬
C—C=C—C  ⎪                 C—C—C—C        <1%
  |  |   ⎭                   |
  C  C                       C
C=C—C=C             3%;    Бензол         <1%
  |  |
  C  C
```

Катализат 2,2-диметилбутана

```
  C
  |
C—C—C=C              8%;   C—C=C—C—C       2%
  |                          |
  C                          C

C—C—C=C—C          3—4%;  C—C—C=C        <1%
  |                          |
  C                          C

C=C—C=C             <1%;  C—C—C—C        <1%
  |  |                       |
  C  C                       C
```

Результаты, полученные по расшифровке состава катализатов, позволяют прийти к заключению, что в условиях опытов дегидрирование всех изогексанов протекает с образованием алкенов, содержащих в основном 6 углеродных атомов. При дегидрировании 3-метилпентана изомеризация углеродного скелета не наблюдалась: при дегидрировании 2-метилпентана и 2,3-диметилбутана изомеризация проходила в небольшой степени, а из 2-2-диметилбутана в процессе катализа получа-

Таблица 5

Состав и свойства фракций катализата 3-метилпентана

Номер фракции	Пределы выкипания в °C (НТД)	Выход в об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Йодное число	Содержание непредельных в вес.%	Результаты анализа при помощи спектров комбинационного рассеяния
I	35,5—62,5	10,0	1,3776	0,6638	85,0	28,1	3-Метилпентан, 3-метилпентен-1
II	62,5—63,0	59,4	1,3790	0,6665	43,2	14,3	3-Метилпентан, 3-метилпентен-1 и 3-метилпентен-2 (непредельные в равных количествах)
III	63,0—67,5	7,5	1,3793	0,6681	47,1	15,5	3-Метилпентан и 3-метилпентен-2
IV	67—5	5,4	1,4015	0,6941	296,0	97,0	Исследованию не подвергалась
V	67,5—74,5	16,9	1,4032	0,7049	263,0	87,0	Основной продукт 3-метилпентен-2. В небольшом количестве возможно присутствует 2-этилбутен-1. Обнаружен также бензол и 3-метилпентан
Остаток		0,8	1,5405	—	119,6	39,6	Исследованию не подвергался

Таблица 6

Состав и свойства фракций катализата 2,3-диметилбутана

Номер фракции	Пределы выкипания в °С (НТД)	Выход в об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Йодное число	Содержание непредельных в вес. %	Результаты анализа при помощи	
							спектров комбинационного рассеяния	газо-жидкостной хроматографии
I	47,0—56,9	16,3	1,3820	0,6662	182,0	60,2	2,3-Диметилбутан, 2,3-диметилбутен-1 и следы 4-метилпентена-2	н. Пентан и изопентан до 1% каждого; 2,3-диметилбутан 37; 2-3-диметилбутен-1 61%
II	56,9—58,5	57,5	1,3765	0,6632	47,8	15,9	2,3-Диметилбутан и 2,3-диметилбутен-1	2,3-Диметилбутан 81% 2,3-диметилбутен-1 13% 4-метилпентен-2 6%
III	58,5—66,9	6,2	1,3905	0,6773	191,4	63,3	2,3-Диметилбутен-1, 2,3-диметилбутен-2 и 2,3-диметилбутан	Анализу не подвергались
IV	66,9—75,1	16,9	1,4185	0,7140	309,0	100,0	2,3-Диметилбутен-2 60% 2,3 диметилбутадиен-1,3 20% 4-метилпентадиен-1,3 10% 2,3-диметилбутан и следы бензола	2,3-Диметилбутен-2 и 2,3-диметилбутадиен-1,3 82%, 4-метилпентадиен-1,3 10%, бензол 4%, и возможно 2-метилпентен-1
Остаток		1,9	1,4915	—	158,6	52,5	Анализу не подвергался	

Таблица 7

Состав и свойства фракций катализата 2,2-диметилбутана

Номер фракции	Пределы выкипания в °С	Выход в об. %	n_D^{20}	d_4^{20}	Йодное число	Содержание непредельных в вес. %	Результаты анализа при помощи	
							спектров комбинационного рассеяния	газо-жидкостной хроматографии
I	38,6—48,9	23,1	1,3690	0,6499	62,1	20,5	2,2-Диметилбутан и 3,3-диметилбутен-1	2,2-Диметилбутан 78%, 3,3-диметилбутен-1 19%, 3-метилбутен-1 2%, изопентан 1%
II	48,9—50,5	58,5	1,3685	0,6494	13,5	4,4	2,2-Диметилбутан и 3,3-диметилбутен-1	2,2-Диметилбутан 95%, 3,3-диметилбутен-1 5%
III	50,5—61,8	14,6	1,3875	0,6640	82,9	27,4	2,2-Диметилбутан и 4-метилпентен-2 (цис и транс)	2,2-Диметилбутан 49%, 4-метилпентен-2 (цис и транс) 21%, 2-метилпентан 17%, 2-метилпентен-2 12%, 3,3-диметилбутен-1 1%, 2,3-диметилбутадиен-1,3 1%
Остаток		1,5	1,3856	—	123,4	40,8	Анализу не подвергался	

Таблица 8

Термодинамический расчет реакции изогексаны ⇄ изогексены

Алканы	Алкены	600 °K = 327 °C		700 °K = 427 °C		800 °K = 527 °C		900 °K = 627 °C		1000 °K = 727 °C	
		$\lg K_p$	x	$\lg K_p$	x	$\lg K_p$	x	$\lg K_p$	x	$\lg K_p$	x
2-Метилпентан	2-Метилпентен-1	—3,15780	2,6	—1,61401	15,4	—0,50809	48,7	0,37636	83,9	1,07300	96,0
	2-Метилпентен-2	—2,93924	3,4	—1,52036	17,1	—0,45346	51,0	0,35208	83,2	1,00744	95,4
	4-Метилпентен-2 (цис)	—3,74053	1,3	—2,20717	7,8	—1,08174	27,7	—0,18211	63,0	0,50481	87,3
	4-Метилпентен-2 (транс)	—3,55842	1,7	—2,08229	9,1	—0,94515	31,9	—0,08498	67,2	0,59223	89,2
	4-Метилпентен-1	—4,50539	0,6	—2,89399	3,6	—1,68269	14,3	—0,54633	47,0	0,04589	72,6
	Общий выход изогексенов	—2,63451	4,8	—1,15364	25,5	—0,05578	68,4	0,80566	93,0	1,48033	98,4
3-Метилпентан	3-Метилпентен-1	—3,78788	1,3	—2,07203	9,1	—0,74574	39,0	0,30594	81,8	1,16259	96,7
	3-Метилпентен-2 (цис)	—2,87733	3,6	—1,44855	18,5	—0,39062	53,8	0,45163	86,0	1,11889	96,4
	3-Метилпентен-2 (транс)	—2,69522	4,5	—1,26124	22,8	—0,19941	62,2	0,62160	89,8	1,29371	97,6
	2-Этилбутен-1	—3,38724	2,0	—1,88561	11,3	—0,71842	40,1	0,16026	76,9	0,87850	94,0
	Общий выход изогексенов	—2,40670	6,2	—0,95133	31,7	0,14904	76,5	1,01044	95,5	1,73969	99,1
2,3-Диметилбутан	2,3-Диметилбутен-1	—2,99390	3,2	—1,47353	18,0	—0,28955	58,2	0,59034	89,2	1,33086	97,7
	2,3-Диметилбутен-2	—2,92104	3,4	—1,50475	17,4	—0,45345	51,0	0,35694	83,3	1,02491	95,6
	Общий выход изогексенов	—2,65600	4,6	—1,18782	24,7	—0,06278	68,1	0,79027	92,8	0,50532	98,5
2,2-Диметилбутан	3,3-Диметилбутен-1	—4,60373	0,5	—2,98764	3,2	—1,73459	13,5	—0,76000	38,5	0,00874	71,1

лись алкены, примерно половина которых состояла из продуктов изомеризации, а именно: 4-метилпентена-2, 2-метилпентена-2 и 2,3-диметилбутадиена-1,3.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

По значениям свободных энергий образования всех изомерных изогексенов [7] были рассчитаны константы равновесия дегидрогенизации изогексанов K и по уравнению

$$K_{\text{р}} = \frac{x^2}{1 - x^2} \tag{1}$$

вычислены соответствующие им выходы изогексенов (x). Результаты представлены в табл. 8. На фиг. 2 зависимость равновесных выходов изогексенов, а также гексенов, полученных из н.гексана, от температуры изображена графически. Далее был рассчитан теоретический выход всех изогексенов с учетом протекания побочных реакций [8] по уравнению

$$K_{\text{р}} = \frac{x(n_3 - n_2 + x)}{(n_1 + n_2 - x)(\Sigma n_i - n_2 + x)}, \tag{2}$$

где n — молярные доли продуктов реакции; n_1 — неизмененный исходный изогексан; n_2 — изогексены, n_3 — водород; n_4 — газообразные углеводороды; n_5 — бензол; n_6 — диены с конъюгированными связями; $\Sigma n_i = n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6$. Значения $K_{\text{р}}$ в этом уравнении определены графической экстраполяцией по данным табл. 8.

Фиг. 2. Теоретические выходы изогексенов из изогексанов (по уравнению 1):

1 — из 3-метилпентана; 2 — из 2-метилпентана и 2,3-диметилбутана; 3 — из н.гексана; 4 — из 2,2-диметилбутана

В табл. 9 представлены экспериментальные * (графа 3) и равновесные выходы изогексенов по уравнению (1) (графа 10) и по уравнению (2) (графа 11). Ввиду того что 2,2-диметилбутан в процессе катализа пре-

Таблица 9

Экспериментальные и равновесные выходы изогексенов при 500°

Углеводород	Выход на пропущенный углеводород (молярные доли)							$K_{\text{р}}$	Равновесные концентрации изогексенов (x)	
	C_6H_{14} n_1	C_6H_{12} n_2	H_2 n_3	Газ n_4	C_6H_6 n_5	C_6H_{10} n_6	Σn_i		по уравнению (1)	по уравнению (2)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
2-Метилпентан	0,415	0,386	0,723	0,130	0,057	0,021	1,732	0,4787	0,575	0,422
3-Метилпентан	0,381	0,478	0,699	0,103	0,049	0,007	1,717	0,7430	0,653	0,530
2,3-Диметилбутан	0,412	0,417	0,723	0,083	0,031	0,040	1,726	0,4677	0,552	0,434

* Для расчетов взяты результаты анализа порций катализата, соответствующих 10 *мл* пропущенного изогексана, с максимальным содержанием алкенов.

терпевает в значительной степени изменение углеродного скелета, расчеты по уравнению (2) для него не сделаны. Из полученных результатов видно, что экспериментальные выходы изогексенов приближаются к равновесным. Ранее [8, 9] мы исследовали реакцию дегидрогенизации н.пентана и изопентана, которая проводилась в присутствии такого же катализатора. Было установлено, что эта реакция в условиях проведения опытов, т. е. при 500° и объемной скорости 0,5 час$^{-1}$, также практически достигает состояния равновесия.

Анализ газов проводился Р. Н. Шафран, за что авторы выражают ей глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция дегидрогенизации изогексанов при 500° и объемной скорости 0,5 час$^{-1}$ на алюмохромокалиевом катализаторе, ранее показавшем высокую активность в реакции дегидрогенизации н.пентана и изопентана.

2. 2-Метилпентан, 3-метилпентан и 2,3-диметилбутан дегидрируются с образованием соответствующих изогексенов с выходами 32—40% на катализат. В определенных условиях экспериментальные выходы изогексенов близки к равновесным.

3. Из 2,2-диметилбутана в процессе дегидрогенизации образуется 15% непредельных углеводородов в катализате, из них около половины приходится на продукты изомеризации углеродного скелета.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, В. С. Смирнов, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников и Г. С. Петряева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 893.
2. Е. И. Эрзютова, Алкилирование α- и β-олефинов третичными галоидалкилами в присутствии хлористого цинка. Диссертация, М., 1954, Институт органической химии АН СССР.
3. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.
4. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Г. С. Петряева и Ю. Н. Плотников, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 292.
5. Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Е. А. Тимофеева и Ю. П. Егоров. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1955**, 952; Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников, Г. С. Петряева и В. М. Клейменова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 896.
6. R. Scott, Nature, **176**, N 4486, 793 (1955); J. Henderson, J. Knox, J. Chem. Soc. **1956**, 2299.
7. J. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, Selected values of physical and thermodynamic Properties of Hydrocarbons and related Compounds, Carnegie press, Pittsburg, Pensylvania, 1953.
8. Е. А. Тимофеева и Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1958**, 570.
9. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева и Т. П. Добрынина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 726.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Х. М. МИНАЧЕВ, Н. И. ШУЙКИН и М. А. МАРКОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПЛАТИНИРОВАННОГО АЛЮМОСИЛИКАТА НА ГЛУБИНУ ПРЕВРАЩЕНИЙ Н. НОНАНА

СООБЩЕНИЕ 2. ИЗМЕНЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ПЛАТИНИРОВАННОГО АЛЮМОСИЛИКАТА ПРИ ОБРАБОТКЕ НОСИТЕЛЯ ПАРАМИ ВОДЫ

В двух наших предыдущих работах [1, 2] были изучены превращения н.нонана на платинированном алюмосиликате в зависимости от температуры и удельной поверхности катализатора. Показано, что на катализаторах, носители для которых готовились прокаливанием алюмосиликата при высоких температурах (860—990°) в токе водорода, обладающих удельными поверхностями 30, 80, 170 и 260 *м²/г* и содержащих 1% платины, при давлении водорода 20 *атм* и температурах 360—440° протекают реакции изомеризации и гидрокрекинга, а при 400° и выше начинает играть роль реакция ароматизации.

На катализаторах с удельными поверхностями 170 и 260 *м²/г* выход насыщенных разветвленных углеводородов состава C_9 снижался при повышении температуры от 360 до 400°; на катализаторе с удельной поверхностью 80 *м²/г* выход изоалканов состава C_9 имел максимум при 400°, а на катализаторе с удельной поверхностью 30 *м²/г* выход тех же продуктов повышался в интервале температур 360—440°. Было показано, что с уменьшением удельной поверхности катализатора при постоянной температуре выход продуктов превращения на исходный н.нонан падает, тогда как содержание изоалканов в катализате увеличивается, так как доля реакции гидрокрекинга в общем превращении снижается. Таким образом в этих работах показано, что по мере того как удельная поверхность катализаторов увеличивается, температура, при которой реакция гидрокрекинга становится преобладающей, смещается все больше в область более высоких температур. При этом на катализаторах с малыми удельными поверхностями еще до снижения выхода изоалканов при температурах выше 400° можно получать ароматические углеводороды с выходом до 10%. В принятых нами условиях удалось получить изоалканы состава C_9 с выходами до 34—35% на исходный углеводород.

Продолжая исследования по влиянию удельной поверхности катализаторов на глубину превращений углеводородов, в настоящей работе мы решили изучить превращения н.нонана на алюмосиликатных катализаторах с различной удельной поверхностью. Один из этих катализаторов был получен обработкой промышленного алюмосиликата водяным паром при 820° с целью повышения выхода изоалканов состава C_9 и уменьшения степени гидрокрекинга. Так как при давлении водорода 20 *атм*, принятом в нашей предыдущей работе, гидрокрекинг был значительным даже при низких температурах, в данной работе было принято давление водорода 10 *атм*.

В результате проделанных опытов подтверждены закономерности, которые были установлены в нашей предыдущей работе [2]. Так, на 0,5% Pt-алюмосиликате, имеющем удельную поверхность 320 *м²/г* *, удается получить 53% изоалканов состава C_9 при температуре 380°, тогда как на катализаторе с удельной поверхностью 60 *м²/г* (К-2) такой же выход изоалканов достигается только при 450°.

Таким образом, уменьшение удельной поверхности катализатора позволяет проводить процесс при более высоких температурах, не опасаясь реакций гидрокрекинга.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителя для приготовления платиновых катализаторов был использован стандартный промышленный алюмосиликатный катализатор крекинга состава: Al_2O_3 — 11,91%; SiO_2 — 85,35%; Na_2O — 0,21%; Fe_2O_3 — 0,15%; CaO — 0,44%; MgO — 0,63%; SO_3 — 1,07%; насыпной вес — 0,7 *г/см²*, удельная поверхность — 320 *м²/г*. Примесь окиси железа удалялась из алюмосиликата кипячением на водяной бане с разбавленной соляной кислотой (1 : 2). После промывки и прокаливания при 500° удельная поверхность носителя осталась без изменения. Носитель для катализатора с удельной поверхностью 60 *м²/г* готовился обработкой отмытого и прокаленного алюмосиликата водяным паром при 820° в течение 4 час. Удельная поверхность носителей определялась динамическим методом по адсорбции паров бензола при 20° [3].

Катализаторы готовились пропитыванием носителей разбавленным раствором H_2PtCl_6. Приготовленные таким образом катализаторы высушивались при 110° в течение 5 час. и после этого восстанавливались в токе электролитического водорода при 330° в течение 10 час. Содержание платины в катализаторах составляло 0,5%.

Взятый для катализа н.нонан обладал следующими свойствами: т. кип. 149—150,4° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4058; d_4^{20}0,7178; найдено *MR* 43,76; для C_9H_{20} вычислено *MR* 43,87, что хорошо согласуется с литературными данными [4]. Снятие инфракрасных спектров поглощения показало, что н.нонан не содержал изомеров состава C_9.

Использованная аппаратура описана в одной из предыдущих работ [1]. Опыты проводились при температурах 360, 380, 400, 420 и 450°, давлении водорода 10 *атм* и объемной скорости 1 час$^{-1}$; молярное отношение углеводорода к водороду было принято 1 : 5. В опыты брали от 105 до 145 *г* н.нонана. Каждый опыт проводился на свежей порции катализатора.

Исследование катализатов. По окончании каждого опыта полученный катализат подвергался дебутанизации для удаления углеводородов состава до C_4 включительно, которые собирались в газометр и подвергались хроматермографическому анализу. После дебутанизации из катализата отгонялась фракция, выкипающая до 40° (изопентан и н.пентан). Ароматические углеводороды отделялись путем хроматографической адсорбции на силикагеле. Затем смесь ароматических углеводородов разгонялась на колонке эффективностью 35 теоретических тарелок и выделенные фракции исследовались оптическим методом. Нафтено-парафиновая часть разгонялась на той же колонке в 35 теоретических тарелок на узкие фракции, которые охарактеризовывались физическими свойствами (n_D^{20} и d_4^{20}). Фракции, содержащие разветвленные нонаны, анализировались количественно снятием инфракрасных спектров погло-

* В дальнейшем, с целью сокращения, этот катализатор будет обозначаться К-1, а катализатор с удельной поверхностью 60 *м²/г* — К-2.

Таблица 1

Выход основных продуктов превращений н. нонана в процентах на исходный углеводород

Удельная поверхность катализатора $м^2/г$	320			60				
Температура в °С	360	380	400	360	380	400	420	450
Выход катализата	92,1	89,3	84,1	98,7	95,4	90,6	89,9	85,1
Степень превращения	51,5	82,2	100	31,6	49,5	58,8	73,9	87,9
Выход изоалканов состава C_9	33,5	53,1	44,0	28,7	39,3	46,2	52,4	54,1
Неизмененный н. нонан	48,5	17,8	0,0	68,4	50,5	40,2	26,1	10,1
Выход легких углеводородов состава до C_5	5,3	9,5	12,1	—	0,30	4,3	8,2	9,1
Выход углеводородов состава C_5	2,6	7,2	13,7	—	1,1	1,9	3,9	8,3
Промежуточная фракция с т. кип. 40—128°	3,8	7,7	12,1	—	0,9	4,2	5,5	7,2
Общий выход продуктов гидрокрекинга	11,7	24,9	45,7	—	5,0	10,6	16,6	25,3
Выход ароматических углеводородов	—	Следы	2,9	—	Следы	2,2	5,3	7,9

щения. Результаты исследования катализатов представлены в табл. 1 и 2 и на фиг. 1—3.

Из данных табл. 1 и фиг. 1 видно, что рост степени превращения н.нонана в зависимости от температуры на катализаторе с удельной поверхностью 320 $м^2/г$ совершается гораздо быстрее, чем на катализаторе с удельной поверхностью 60 $м^2/г$.

Так, повышение температуры на 40° от 360 до 400°, приводит на первом катализаторе к увеличению степени превращения на 50%, в то время как на втором катализаторе повышению степени превращения на 56% соответствует изменение температуры уже на 90°.

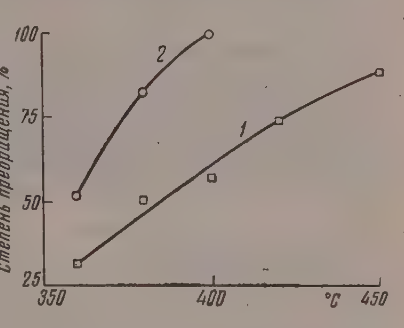
Из той же табл. 1 и фиг. 2 видно, что выход продуктов гидрокрекинга с повышением температуры растет более быстро на катализаторе с удельной поверхностью 320 $м^2/г$, чем это имеет место на катализаторе с удельной поверхностью 60 $м^2/г$. По этой причине при одинаковой температуре на катализатор К-1 с удельной поверхностью 320 $м^2/г$ выход продуктов гидрокрекинга гораздо больше, чем на катализаторе К-2 с удельной поверхностью 60 $м^2/г$.

Таблица 2

Свойства и состав изоалканов состава C_9, выделенных из катализата, полученного на катализаторе К-2 при 450°

Номер фракции	Температура выкипания в °С при 750 *мм*	Выход в % к исходному н.нонану	n_D^{20}	d_4^{20}	Состав по данным оптического анализа
I	128—135	2,8	1,4028	0,7157	50% триметилгексанов, 50% диметилгептанов
II	135—140	3,2	1,4050	0,7202	75% диметилгептанов, 25% триметилгексанов
III	140—145	20,1	1,4057	0,7194	45% диметилгептанов, 55% метилоктанов
IV	145—150	28,0	1,4052	0,7182	80% метилоктанов, 20% н.нонана
V	150—150,5	7,0	1,4055	0,7179	75% н.нонана 25% метилоктанов

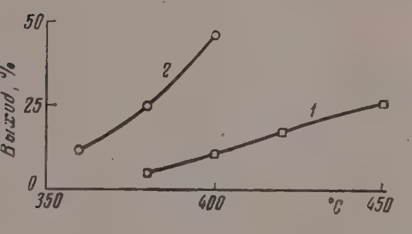
При повышенных температурах 420—450° реакция гидрокрекинга на катализаторе с удельной поверхностью 60 $м^2/г$ не играет еще решающей роли, что позволяет получать изоалканы состава C_9 с довольно высоким выходом (54% при 450°) (фиг. 3). На катализаторе с удельной поверхностью 320 $м^2/г$ максимальный выход изононанов — 53% достигается при температуре 380°. Так как реакция ароматизации становится заметной, лишь начиная с температуры 400°, то на катализаторе с удельной поверхностью 60 $м^2/г$ можно получать ароматические углеводороды еще до снижения выхода изоалканов состава C_9.



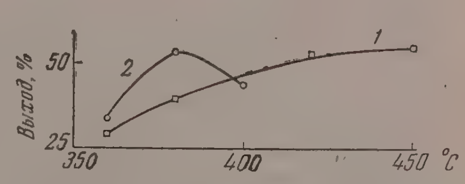
Фиг. 1. Степень превращения н.нонана в зависимости от температуры
1 — 60 $м^2/г$; 2 — 320 $м^2/г$

Анализ газов, полученных при дебутанизации, показал, что они в основном состоят из пропана и бутана с примесью небольших количеств пропилена и бутиленов. Так, газ, полученный на катализаторе с удельной поверхностью 320 $м^2/г$ при 380°, содержал 35% пропана, 60% бутана и 5% непредельных состава C_3—C_4, а газ, полученный при той же температуре на катализаторе с удельной поверхностью 60 $м^2/г$, имел примерно тот же состав, но содержал несколько меньше непредельных. Промежуточная фракция, выкипающая в интервале 40—128°, состояла из смеси предельных углеводородов состава C_6 — C_8.

Как было указано выше, парафиновая часть катализата разгонялась на узкие фракции, а затем анализировалась оптическими методами. В табл. 2 приведен пример такой разгонки изоалканов состава C_9, полученных при 450° на катализаторе с удельной поверхностью 60 $м^2/г$.



Фиг. 2. Вывод продуктов реакции гидрокрекинга в зависимости от температуры:
1 — 60 $м^2/г$; 2 — 320 $м^2/г$



Фиг. 3. Вывод изоалканов состава C_9 в зависимости от температуры:
1 — 60 $м^2/г$; 2 — 320 $м^2/г$

Ароматические углеводороды после выделения их хроматографированием на силикагеле были объединены и разогнаны на колонке эффективностью 35 теоретических тарелок. При этом были выделены фракции, выкипающие в пределах 152—163° и 163—170° при 750 *мм*. Эти фракции составили 84,6% к общему количеству ароматических углеводородов. Фракция с т. кип. 152—163° (7,6 *г*) имела d_4^{20} 0,8628; n_D^{20}1,4941 и по данным оптического анализа состояла из 50% 1-метил-3-этилбензола, 27% 1-метил-4-этилбензола и 23% кумола. Фракция с т. кип. 163—170° (6,1 *г*) обладала d_4^{20} 0,8735; n_D^{20}1,5127 и содержала ~80% 1,2,4-триметилбензола и 20% 1,3,5-триметилбензола.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы каталитические превращения н.нонана на двух образцах 0,5% платино-алюмосиликатного катализатора с различными удельными поверхностями, при температурах 360—450° под давлением водорода 10 *атм* в проточной системе.

2. Как и в предыдущей работе, степень гидрокрекинга углеводородов существенно снижается с уменьшением удельной поверхности катализатора.

3. Найдены условия изомеризации н.нонана в изононаны с выходом до 54%. На катализаторе с удельной поверхностью 320 $м^2/г$ (К-1) такой выход был достигнут при 380°, а на катализаторе, имеющем удельную поверхность 60 $м^2/г$ (К-2), этот выход изононанов был получен при 450°. В этих условиях общий выход продуктов гидрокрекинга составил на катализаторе К-1 45,7% и на катализаторе К-2 — 25,3%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. М. Феофанова и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1218.
2. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин и М. А. Марков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 907.
3. А. М. Рубинштейн и В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1294.
4. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Х. М. МИНАЧЕВ, М. А. РЯШЕНЦЕВА и Б. А. РУДЕНКО

ПРЕВРАЩЕНИЯ Н. ГЕКСАНА, МЕТИЛЦИКЛОПЕНТАНА И ЦИКЛОГЕКСАНА НА РЕНИЙ-ГЛИНОЗЕМНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОГО ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА

За последнее время уделяется все большее внимание использованию редких элементов не только в металлургической, авиационной, машиностроительной промышленности, но и в химической. В связи с этим имеет большое значение изучение каталитических свойств редких элементов и, в частности рения. Литература, посвященная изучению каталитических свойств рения, весьма немногочисленна, а применению рениевых катализаторов под давлением посвящен всего один патент. Платоновым с сотрудниками получены активные дисперсные рениевые катализаторы для гидрогенизации окиси углерода, этиленовых производных, а также дегидрогенизации спиртов [1—6]. Этот же автор [7] впервые показал возможность применения дисперсного рения для реакции дегидрогенизации циклогексана. В 1958 г. Баландин с сотрудниками [8] исследовали кинетику реакции дегидрогенизации циклогексана и при этом установили, что наиболее активным катализатором при 360—380° оказался 30%-ный рений-угольный катализатор, на котором выход бензола составлял 90—95%. Однако первоначальная высокая активность этого катализатора быстро падала уже через 5—7 мин. его работы. В 1956 г. появился патент ГДР [9], в котором указывается на дегидрогенизацию бензиновой фракции (100—180°), содержащей 14% ароматических углеводородов и имеющей октановое число (о. ч.) 53, в присутствии рения на активной окиси алюминия при 475—500° и 50 *атм*. В результате реформинга образуется до 49% ароматических углеводородов и октановое число повышается до 71%. В патенте не приводится способ приготовления этого катализатора, однако указывается, что рениевые катализаторы способствуют изомеризации н.парафиновых углеводородов и их дегидроциклизации в большей степени, чем платиновые катализаторы.

В свете изложенного нам представлялось интересным изучить каталитические свойства рения на окиси алюминия в условиях реформирования бензиновых фракций на индивидуальных углеводородах. Для настоящего исследования были выбраны н.гексан, метилциклопентан и циклогексан. Рениевые катализаторы, в случае их пригодности для реформирования бензиновых фракций, как с целью получения ароматических углеводородов, так и с целью улучшения моторных свойств топлив, помимо теоретического интереса, могут приобрести и практическое значение.

В настоящей работе были изучены каталитические свойства пяти рениевых катализаторов в зависимости от содержания металла в катализаторе, от добавок окиси цинка, фтористоводородной кислоты, а также от температуры и давления водорода. В результате проведенных исследований было показано, что катализаторы, содержащие 5 и 15% рения на окиси алюминия, практически или не дегидрируют циклогек-

сан или дегидрируют его в незначительной степени. Катализатор, содержащий 20% рения на окиси алюминия, проявил весьма высокую дегидрирующую способность. На этом катализаторе при 385° и 5 *атм* давления водорода из циклогексана удается получить до 80% бензола. Добавка 5% окиси цинка к катализатору, состоящему из 20% рения и 75% Al_2O_3, не приводит к изменению его свойств по сравнению с катализатором, состоящим только из 20% Re и 80% Al_3O_2. Обработка катализатора, содержащего 20% Re на окиси алюминия, фтористоводородной кислотой существенно не увеличивает его изомеризующую активность. Повышение температуры (от 300 до 480°), так же как и повышение давления (от 5 до 30 *атм*), приводят к значительному увеличению гидрокрекинга исходных углеводородов. Так, при катализе, н.гексана на 20%-ном Re — Al_2O_3 катализаторе (485°, 30 *атм* H_2, объемной скорости $v=1{,}0$ час$^{-1}$ и молярного соотношения водорода к углеводороду $H_2:HC=5$) реакция гидрокрекинга исходного углеводорода достигает ~90%.

Анализ полученных газообразных продуктов катализа показал, что они состоят из 79% метана, 3% этана, 1,5% пропана, 0,6% бутана и 0,3% пентана. Снижение температуры проведения опытов, а также давления водорода приводит к значительному подавлению реакции гидрокрекинга исследуемых углеводородов. Так, при катализе циклогексана, н.гексана и метилциклопентана при 305—400°, 5 *атм*, $v=1{,}0$ час$^{-1}$ и $H_2:HC=5$ гидрокрекинг был снижен до 8—15%. Из пяти исследованных катализаторов наиболее активным оказался 20%-ный Re — Al_2O_3, который проводил реакцию дегидрогенизации C_6H_{12} в течение 21 часа.

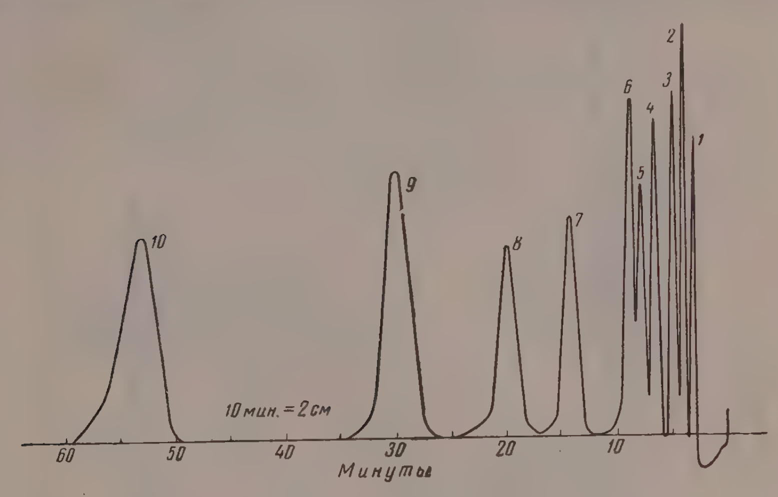
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления катализаторов металлический рений растворялся в 10%-ной HNO_3 при кипячении на водяной бане. Окись алюминия, предварительно прокаленная в муфеле при 500° в течение 5 час., в виде цилиндриков 5×5 *мм* пропитывалась рениевой кислотой. Катализатор подсушивался в сушильном шкафу при 130° в течение 3—4 час. и восстанавливался водородом в течение 10 час. при 470—480°. Всего было приготовлено 5 образцов Re — Al_2O_3 катализаторов: 1—5% Re — Al_2O_3; 2—15% Re — Al_2O_3; 3—20% Re — Al_2O_3; 4—20% Re — Al_2O_3, 5% ZnO и 75% Al_2O_3, 5—20% Re — Al_2O_3 и 1,2% HF.

Опыты проводились в установке проточного типа [10] при различных температурах (290—480°), давление водорода изменялось от 5 до 30 *атм*, объемная скорость подачи углеводородов составляла 1,0 час$^{-1}$ и молярное соотношение водорода к углеводороду поддерживалось равным 5:1. В установку загружалось 30 *мл* восстановленного катализатора.

Анализ катализата сводился к определению удельного веса, показателя лучепреломления и содержания в катализате ароматических углеводородов сернокислотным методом. Некоторые катализаты подвергались хроматографическому разделению, а также фракционированию на колонке эффективностью 40 теоретических тарелок. Углеводородный состав фракций определялся методом газожидкостной хроматографии. Хроматографический анализ фракций проводился при 50° на колонке длиной 2 *м* и диаметром 0,6 *см*, наполненной кизельгуром, смоченным трикрезилфосфатом. Газом-носителем служил водород, который подавался со скоростью 30 *мл/мин* при давлении 0,18 *ати*. Для анализа выходящего из колонки газа применялся упрощенный микропламенный детектор [11, 12]. Объем вводимой пробы не превышал 0,01 *мл*. Для качественного анализа было проведено хроматографирование искусственных смесей, содержавших изопентан, н.пентан, циклопентан,

2,2-диметилбутан, 2,3-диметилбутан, 2-метилпентан, 3-метилпентан, н.гексан, метилциклопентан, циклогексан и бензол. Установлено, что применявшаяся колонка удовлетворительно разделяет перечисленные компоненты, за исключением смесей н.гексана и циклопентана, а также 2,3-диметилбутана и 2-метилпентана. Эти углеводороды дают небольшое расщепление пика только при очень близких концентрациях их в



Фиг. 1. Хроматограмма искусственной смеси углеводородов:
1 — изопентан; 2 — н.пентан; 3 — 2,2-диметилбутан; 4 — 2,3-диметилбутан + метилпентан; 5 — 3-метилпентан; 6 — н.гексан + циклопентан; 7 — метилциклопентан; 8 — циклогексан; 9 — метилциклогексан; 10 — бензол

смеси. Заслуживает внимания факт полного разделения кипящего очень близко 2,2-метилбутана и циклопентана (49,4 и 49,7° соответственно). Сравнением хроматограмм фракций катализатов с хроматограммами эталонных смесей (фиг. 1) однозначно определялся качественный со-

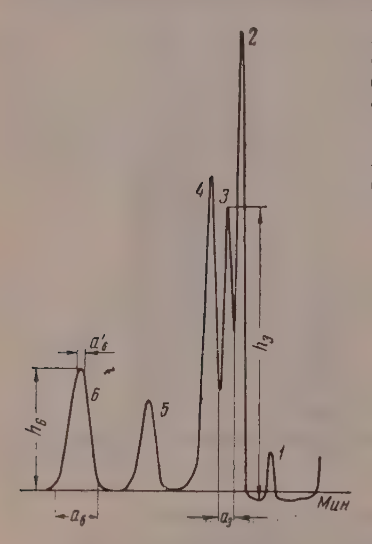
Таблица 1

Точность метода хроматографического анализа
(разделение искусственных смесей)

Номер смесей	Углеводороды	Содержание в вес. % фактическое	Содержание в вес. % в результате анализа	Ошибка определения в абс. %
I	н.Гексан	33,1	32,5	—0,6
	Метилциклопентан	34,8	34,4	—0,4
	Циклогексан	32,1	33,1	+1,0
II	н.Гексан	6,4	5,5	+0,9
	Метилциклопентан	8,9	7,4	—1,5
	Циклогексан	84,7	87,1	—2,4
III	н.Гексан	85,0	87,0	+2,0
	Метилциклопентан	7,0	5,3	—1,7
	Циклогексан	8,0	7,2	—0,8
IV	н.Гексан	8,0	8,5	—0,5
	Метилциклопентан	81,0	81,0	0
	Циклогексан	11,0	10,4	—0,6

Наибольшая ошибка определений ±2,4%

став фракций. Так как н.гексан и циклопентан на хроматограмме дают только один общий пик, то вопрос о преобладании в данной фракции того или другого из них решался на основании температур кипения данной фракции. Оценка содержания в исследуемых фракциях тех или иных углеводородов проводилась по хроматограмме следующим образом. Площадь каждого пика вычислялась по формулам треугольника. В случае резко выраженной несимметричности пика его площадь подсчитывалась как сумма площадей двух или нескольких треугольников. Вычисленные таким образом площади всех пиков хроматограмм суммировались, и площадь каждого пика относилась к полученной сумме (фиг. 2).



Фиг. 2. Хроматограмма фракции I катализата циклогексана:

1 — н.пентан; *2* — 2,3-диметилбутан + + 2-метилпентан; *3* — 3-метилпентан; *4*— циклопентан; *5* — метилциклопентан; *6* — циклогексан

$$\% \text{ (комп } i) = \frac{s_i}{\sum\limits_{i=1}^{6} s_i} \qquad s_i = \frac{a_i + a'_i}{2} h_i\,;$$

$$\text{при } a'_i = 0 \qquad s_i = \frac{a_i \cdot h_i}{2}$$

Так как в продуктах катализа основными компонентами являются н.гексан, метилциклопентан и циклогексан, то нами для проверки точности метода анализа были приготовлены искусственные смеси из этих углеводородов. Результаты проведенного анализа представлены в табл. 1. Как следует из табл. 1, точность анализа составляет $\pm 2{,}4\%$. В тех случаях, когда на хроматограмме не имело места полное разделение пиков, соответствующих отдельным углеводородам, контур каждого пика продолжался до линии нуля, далее подсчитывалась площадь каждого пика и в исследуемой фракции определялось относительное содержание каждого компонента так же, как и в случае полного разделения (фиг. 2).

Газообразные продукты реакции анализировались на аппарате ВТИ и хроматермографе.

Взятый для исследования циклогексан имел т. кип. 80,8° (756 *мм*); n_D^{20} 1,4262 и d_4^{20} 0,7782. Метилциклопентан получался дегидратацией и изомеризацией циклогексанола над Al_2O_3 при 450° и $v = 0{,}3$ час$^{-1}$, последующим гидрированием образующейся непредельной смеси в автоклаве над никелем Ренея и разгонкой на колонке эффективностью 80 теоретических тарелок. Исходный метилциклопентан имел: т. кип. 71,8° (752 *мм*); n_D^{20} 1,4090 и d_4^{20} 0,7487. н.Гексан имел т. кип. 68,5° (754 *мм*); n_D^{20} 1,3750 и d_4^{20} 0,6599.

Катализаты циклогексана, н.гексана и метилциклопентана, полученные при 300—385°, 5 *атм*, $v = 1{,}0$ час$^{-1}$ и $H_2 : HC = 5$ на 20%-ном $Re - Al_2O_3$ катализаторе, подвергались детальному исследованию.

К а т а л и з а т ц и к л о г е к с а н а, полученный при 385° с выходом 91%, характеризующийся n_D^{20} 1,4460 и d_4^{20} 0,7965 и содержащий 34% ароматических углеводородов, подвергался хроматографическому разделению на силикагеле. Выделенная парафино-нафтеновая часть катали-

Таблица 2

Свойства и состав парафино-нафтеновой части катализата циклогексана

Номер фракции	Пределы выкипания в °C	Выход в % на катализат C_6H_{12}	Константы		Углеводороды, определенные газо-жидкостной хроматографией													
			n_D^{20}	d_4^{20}	C C C C		C C C–C–C–C C C C C–C–C		C C–C–C C C		C–C C C–C C		—CH_3				CH_3	
					а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
I	42,5—60	1,4	1,3800	0,6800	1,4	0,1	24,8	0,4	21,2	0,3	26,3	0,4	8,4	0,1	17,9	0,2	—	—
II	60—68	1,6	1,3865	0,6875	1,1	0,1	16,0	0,2	16,3	0,3	30,6	0,5	35,4	0,6	0,7	0,1	—	—
III	68—72	3,0	1,3995	0,7206	0,5	0,1	3,3	0,1	4,9	0,1	21,8	0,6	65,5	2,0	4,0	0,1	—	—
IV	72—79	4,2	1,4175	0,7615	—	—	—	—	—	—	—	—	46,4	1,9	53,6	2,3	—	—
V	79—80	50,1	1,4260	0,7780	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	50,1	—	—
Остаток		4,8	1,4240	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	96,8	4,6	3,2	0,2
Потери		0,9	—															
Итого		66,0	—	—	—	0,1	—	0,7	—	0,7	—	1,5	—	4,6	—	57,4	—	0,2

* а — Содержание в %; б — выход в % на катализат циклогексана.

зата после отгонки изопентана характеризовалась n_D^{20} 1,4215 и d_4^{20} 0,7661 и была разогнана на фракции, которые затем исследовались методом газо-жидкостной хроматографии. В ароматической части катализата обнаружен бензол (30,3%) и толуол (3,7%). Результаты разгонки парафино-нафтеновой части катализата представлены в табл. 2. Как видно из данных табл. 2, в парафино-нафтеновой части катализата, помимо неизмененного циклогексана, обнаружено еще семь углеводородов н.пентан (0,1%), 2,3-диметилбутан и 2-метилпентан (0,7%), 3-метилпентан (0,7%), н.гексан (1,5%), метилциклопентан (4,6%) и метилциклогексан (0,2%). В газообразных продуктах катализа найдено: H_2 — 69,5%, CH_4 — 22,2%, C_2H_6 — 3,7%, C_3H_8 — 1,6%, C_4H_{11} — 1,2% и i-C_5H_{12} — 0,9%.

Таким образом, превращения циклогексана (в вес. % на исходный углеводород) на 20%-ном Re — Al_2O_3 катализаторе могут быть представлены следующей схемой:

C 4.0
C-C 1.2
C-C-C 0.8
C-C-C-C 0.8
C-C(C)-C-C 0.7
C-C-C-C-C <0.1
C-C(C)-C(C)-C + C-C(C)-C-C-C 0.6
0.6 C-C-C(C)-C-C
C-C-C-C-C-C
4.2 (метилциклопентан)
0.2 (метилциклогексан)
27.5 (бензол)
3.2 (толуол)

Наряду с основным продуктом реакции дегидрогенизации — бензолом, в катализате обнаружен метилциклопентан (~5%), что свидетельствует о протекании реакции с сжатием шестичленного цикла. Образование н. и изоалканов возможно протекает и через стадию гидрогенолиза образующегося метилциклопентана. Образование метилциклогексана и толуола возможно объяснить за счет алкилирования циклогексана и бензола метиленовыми радикалами, возникающими в выбранных условиях в результате метанового расщепления цикланов по аналогии с протекающими реакциями на платино-глиноземном катализаторе [13].

Катализат н.гексана, полученный при 300° с выходом 85% и характеризующийся n_D^{20} 1,3700 и d_4^{20} 0,6484 (58 *мл* весят 37,6 *г*), предварительно нагревался для удаления растворенных в нем газообразных продуктов катализа. В выделенных продуктах (~4%) найдено: 1,5% — C_2H_6, 24,7% — C_3H_8, 51,3% — C_4H_{10} и 21,5% — i-C_5H_{12}. Катализат затем разгонялся на фракции; полученные результаты представлены в табл. 3. Как видно из табл. 3, в катализате содержится ~14% продуктов гидрогенолиза н.гексана, изомеризации и др. Так, помимо неизменного н.гексана обнаружено семь углеводородов, а именно: 2,2-диметилпропан (0,4%), изопентан (0,5%), н.пентан (11,8%), 2,3-диметилбутан и 2-метилпентан (0,8%), 3-метилпентан (0,2%) и метилциклопентан (0,2%). В газообразных продуктах катализа обнаружено: 71% — H_2, 26% — CH_4, 0,6% — C_2H_6, 0,6% — C_3H_8, 0,8% — C_4H_{10} и 0,5% i-C_5H_{12}.

Таким образом, превращения н.гексана (в % на исходный углеводород) могут быть представлены следующей схемой.

Таблица 3

Свойства катализата н. гексана

Номер фракции	Пределы выкипания в С°	Выход в % на катализат C_6H_{14}	Константы		Углеводороды, определенные газо-жидкостной хроматографией*													
			n_D^{20}	d_4^{20}	C** | C—C—C | C		C | C—C—C—C		C—C—C—C—C		C C | | C—C C·C C—C—C—C—C | C		C | C—C—C·C-C		C—C—C·C—C—C		—CH_3	
					а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
I	32,5—35	6,7	1,3550	0,6219	4,9	0,3	5,6	0,4	89,5	6,0	—	—	—	—	—	—	—	—
II	35—50	5,9	1,3570	0,6244	0,8	<0,1	1,5	<0,1	87,5	5,2	6,6	0,4	—	—	3,6	0,2	—	—
III	50—60	1,5	1,3660	0,6297	—	—	—	—	40,5	0,6	24,5	0,4	12,0	0,2	23,0	0,3	—	—
IV	60—67,5	71,1	1,3740	0,6584	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100,0	71,1	—	—
Остаток		8,8	1,3745	0,6590	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98,2	8,7	1,8	0,2
Газ дебутанизации		4,0																
Потери		2,0																
Итого		100,0				0,4		0,5		11,8		0,8		0,2		80,3		0,2

* а — содержание в %; б — выход в % на катализат C_6H_{14}.

** Идентифицирован по положению пика на хроматограмме.

Таблица 4

Свойства катализата метилциклопентана

Номер фракции	Пределы выкипания в °С	Выход в % на катализат метилциклопентана	Константы		Углеводороды, определенные газо-жидкостной хроматографией*																	
			n_D^{20}	d_4^{20}	C** C C–C C		C C·C·C C		C C·C C C		C C C C–C–C C C–C–C–C–C		C C–C–C–C C		C–C C C–C·C				CH_3			
					а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
I	25,5—31	2,8	1,3535	0,6183	5,5	0,2	60,2	1,7	34,3	1,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
II	31—51	2,6	1,3775	0,6696	0,2	<0,1	14,2	0,4	32,5	0,8	15,6	0,4	—	—	—	—	37,5	1,0	—	—	—	—
III	51—61	4,4	1,3765	0,6658	—	—	0,5	<0,1	0,5	<0,1	46,6	2,0	39,0	1,7	—	—	12,3	0,5	1,1	<0,1	—	—
IV	61—70	5,5	1,3795	0,6670	—	—	—	—	—	—	24,6	1,4	53,8	3,0	9,9	0,5	—	—	11,7	0,7	—	—
V	70—72	59,5	1,4090	0,6670	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	59,5	—	—
Остаток***		5,2	1,4190	0,7486	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	64,7	3,3	27,0	1,4
Газ дебутанизации		18,0																				
Потери		2,4																				
Итого		100				0,2		2,1		1,8		3,8		4,7		0,5		1,5		63,6		1,4

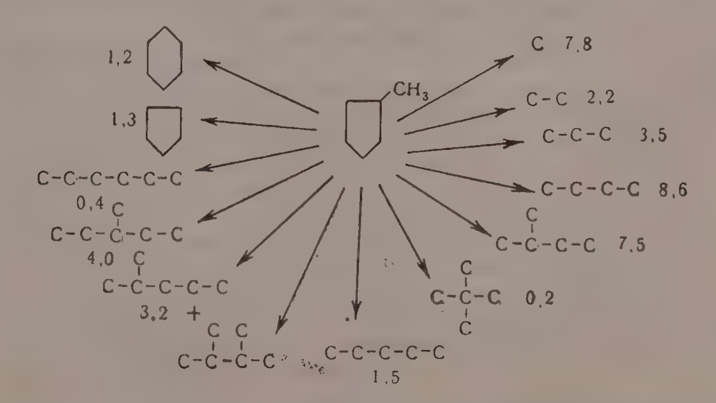
* а — содержание в %; б — выход в % на катализат метилциклопентана.
** Идентифицирован по положению пика на хроматограмме.
*** В остатке обнаружено 0,1% углеводорода состава выше циклогексана, но нами не расшифрованного.

C 0.2
C-C-C-C-C
0.2
CH₃
C C
C-C-C-C
0.7 +
C
C-C-C-C-C
C-C-C-C-C-C
C 9.1
C-C 0.5
C-C-C 1.2
C-C-C-C 2.8
C
C-C-C-C
2.0
C
C-C-C
C 0.3
C-C-C-C-C
10

Как видно из проведенного анализа катализата н.гексана, ~10% в нем приходится на долю н.пентана, при этом изомеризация н.гексана наблюдается весьма незначительная (~1%). Интересно отметить факт образования в катализате метилциклопентана (~0,2%). Образование этого углеводорода вероятнее всего протекает за счет циклизации н.гексана.

Катализат метилциклопентана, полученный при 305° с выходом 85% и характеризующийся n_D^{20} 1,4065 и d_4^{20} 0,7295 (117 *мл* весят 85,5 *г*), предварительно нагревался для удаления растворенных в нем газообразных продуктов катализа. В выделенных продуктах (~18%) найдено: 3,1% — C_2H_6, 20,3% — C_3H_8, 51% — C_4H_{10} и 25,6% — i-C_5H_{12}. Катализат затем разгонялся на фракции. Полученные результаты представлены в табл. 4. Как видно из данных табл. 4, метилциклопентан претерпевает разнообразные превращения. Так, в продуктах катализа обнаружено, помимо метилциклопентана, девять углеводородов, а именно: 2,2-диметилпропан (0,2%), изопентан (2,1%), н.пентан (1,8%), 2,3-диметилбутан и 2-метилпентан (3,8%), 3-метилпентан (4,7%), н.гексан (0,5%), циклопентан (1,5%) и циклогексан (1,4%). В газообразных продуктах катализа обнаружено: 67,5% — H_2, 26,2% — CH_4, 3,4% — C_2H_6, 1,5% — C_3H_8, 0,9% — C_4H_{10} и 0,5% — i-C_5H_{12}.

Таким образом, превращения метилциклопентана могут быть представлены следующей схемой:



Образование циклогексана в катализате может быть объяснено за счет расширения пятичленного цикла в шестичленный. В результате гидрогенолиза метильной группы метилциклопентана в катализате обра-

зуется циклопентан и продукт его гидрогенолиза — н.пентан, а также продукт изомеризации последнего — 2-метилбутан. Наряду с вышеуказанными реакциями происходит и гидрогенолиз кольца метилциклопентана с образованием н.гексана и его изомеров.

ВЫВОДЫ

1. Изучены каталитические свойства пяти рений-глиноземных катализаторов с различным содержанием Re (5,15 и 20%) и добавками ZnO и HF при 290—480° и 5—30 *атм* давления водорода, $v = 1{,}0$ час$^{-1}$ и H_2 : HC = 5 на примере превращения циклогексана, н.гексана и метилциклопентана.

2. В исследованных условиях ароматические углеводороды (до 78%) образуются лишь из циклогексана. При температурах выше 400° и давлении водорода 20 и 30 *атм* наблюдается значительный гидрокрекинг углеводородов (~60%). Особенно значительному гидрокрекингу подвергается н.гексан (до 90%).

3. Наиболее активным в реакциях дегидрогенизации циклогексана (380°, 5 *атм*), гидрогенолиза н. гексана (300°, 5 *атм*) и гидрогенолиза метилциклопентана (305°, 5 *атм*) является 20%-ный Re — Al_2O_3 катализатор.

4. Проведено детальное исследование катализатов циклогексана, н.гексана и метилциклопентана газо-жидкостной хроматографией.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Платонов, С. Б. Анисимов и В. М. Крашенникова, Ж. общ. химии **6**, 855 (1936).
2. М. С. Платонов и В. И. Томилов, Ж. общ. химии **7**, 776 (1937).
3. М. С. Платонов и С. Б. Анисимов, Ж. общ. химии 7, 1360 (1937).
4. М. С. Платонов, В. И. Томилов и Е. В. Тур, Ж. общ. химии 7, 1803 (1937).
5. Е. В. Тур, С. Б. Анисимов и М. С. Платонов, Ж. общ. химии **7**, 2895 (1937).
6. М. С. Платонов, Ж. общ. химии **9**, 590 (1941).
7. М. С. Платонов, Тезисы докладов на конференции по гетерогенному катализу, Изд. АН СССР, 1940, стр. 33.
8. А. А. Баландин, Е. И. Карпейская и А. А. Толстопятова, Докл. АН СССР, **122**, 227 (1958).
9. H. Hummel, пат. ГДР, 11796, 9.07.1956; РЖХим. 277, 64439П, №. 19 (1957).
10. Х. М. Миначев, Н. И. Шуйкин, Л. Ф. Феофанова, Е. Г. Трещова и Г. П. Юдкина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1954**, 1067.
11. J. Henderson, J. Knox, J. Chem. Soc. **1956**, 2299.
12. И. Н. Назаров, Л. Н. Иванова и Б. А. Руденко, Докл. АН СССР **122**, 242 (1958).
13. Н. И. Шуйкин, Н. Г. Бердникова и С. С. Новиков, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953**, 270.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

А. Ф. ПЛАТЭ и В. И. СТАНКО

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ДИ-(Δ^2-ЦИКЛОПЕНТЕНИЛ) АЦЕТИЛЕНА НА Pd-, Pt- и Ni-КАТАЛИЗАТОРАХ

Из работ Залькинда [1], Бургеля [2] и других [3—5], изучавших гидрогенизацию ацетиленовых соединений на примерах фенилацетилена и толана, следует, что палладий селективно гидрирует тройную связь до двойной. Другие авторы на примере самого ацетилена и его производных подтвердили выявленную закономерность и показали, что только после исчезновения тройной связи начинает гидрироваться двойная связь. Дюпон [6] обнаружил, что Ni-Ренея тоже проявляет селективность к ацетиленовой связи. Что касается платиновых катализаторов, то они менее селективны. Например, после присоединения двух атомов водорода к фенилацетилену в присутствии Pd-катализатора, ацетиленового углеводорода в реакционной смеси обнаружено не было, а в присутствии Pt-катализатора он был еще обнаружен [7].

Гидрогенизация моноэтиленовых углеводородов изучена очень подробно. На большом числе примеров, в результате исследования кривых скоростей присоединения водорода к алифатическим углеводородам в присутствии Pt-катализатора, Лебедевым с сотрудниками [8] было установлено, что степень замещения атомов углерода при двойной связи оказывает влияние на процесс гидрогенизации. Было показано, что однозамещенные производные этилена обладают наибольшими, а четырехзамещенные — наименьшими скоростями присоединения водорода; двух- и трехзамещенные этиленовые углеводороды занимают промежуточное положение. Авторы высказали мнение, что данное правило соблюдается и в случае гидрогенизации смесей углеводородов с различной степенью замещения атомов углерода, связанных двойной связью.

Лебедев и Платонов [9], изучая гидрогенизацию шестичленных циклоолефинов, распространили на них правило, установленное ранее для алифатических соединений; они также показали, что при присоединении водорода к смесям непредельных углеводородов в присутствии Pt-черни алициклические и ациклические производные этилена одинаковой степени замещения ведут себя по-разному, причем различие между ними становится более заметным в случае трех- и четырехзамещенных этиленов. Двузамещенные циклические этилены, т. е. циклические углеводороды, не имеющие заместителей у двойной связи, и двузамещенные этилены с открытой цепью гидрируются одновременно, трехзамещенные этилены с открытой цепью гидрируются ранее, чем циклические трехзамещенные этилены. Однако эти выводы Лебедева и Платонова нельзя считать полностью доказанными, поскольку в их пользу не было приведено других доказательств, кроме кривых скоростей поглощения водорода.

Кроме того, при изучении литературы по этому вопросу бросается в глаза неправомерность некоторых сравнений, например сравнения скоростей присоединения водорода к олефинам, с одной стороны, и к непре-

дельным функциональным производным — с другой. Особенно осторожно следует относиться к выводам о порядке присоединения водорода к этиленовым углеводородам в присутствии палладиевых катализаторов, поскольку долгое время не было обращено должного внимания на изомеризующие свойства этого катализатора. Казанский, Лукина, Малышев и другие [10], изучая частичное (на 20%) присоединение водорода к 2-метилпентену-1 и 2-метилпентену-2 в спиртовой среде при комнатной температуре и атмосферном давлении, показали, что в присутствии Pd происходит изомеризация этих углеводородов с образованием равновесной смеси, а в присутствии Pt [11] такой изомеризации не происходит.

Гостунская, Добросердова и Казанский [12] на примере изоамиленов и 2,5-диметилгексена-3 также наблюдали, что в присутствии Pt происходит только присоединение водорода, тогда как в присутствии Pd при частичном присоединении водорода одновременно происходит и изомеризация с перемещением двойной связи. Полученные данные по изомеризующему действию Pd в условиях каталитической гидрогенизации в мягких условиях заставляют пересмотреть ряд сделанных ранее выводов относительно селективного действия различных катализаторов при присоединении водорода к непредельным соединениям.

Вопрос о порядке присоединения водорода к ди- и полиолефинам, в которых двойные связи могут быть изолированными, сопряженными или кумулированными, еще более сложен. Подробнее всего изучена гидрогенизация алифатических углеводородов с системой сопряженных двойных связей. При этом было показано, что могут присоединяться последовательно с различными скоростями сначала одна, а затем вторая молекула водорода, или же обе молекулы водорода с одинаковой скоростью. При этом присоединение первой молекулы водорода может происходить по всем возможным направлениям в зависимости как от характера замещения у атомов, связанных двойной связью, так и от природы катализаторов и растворителей.

Гидрогенизация углеводородов с несколькими изолированными двойными связями изучена сравнительно меньше. Известно, что в отдельных случаях такие углеводороды могут гидрироваться избирательно, причем на некоторых примерах были подтверждены правила Лебедева. Вавон [13] впервые заметил при гидрогенизации лимонена в присутствии Pt-черни, что две молекулы водорода присоединяются с различными скоростями — первая быстрее, чем вторая. При этом сперва гидрируется изопропенильная группа (двузамещенный этилен), и только после присоединения одной молекулы водорода начинает гидрироваться двойная связь в кольце (трехзамещенная)

$$CH_3-C_6H_8-C(=CH_2)CH_3 \xrightarrow[\text{[H]}]{Pt} CH_3-C_6H_8-CH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3-C_6H_{10}-CH(CH_3)_2$$

Подобную селективность в присоединении водорода к лимонену наблюдал также Ипатьев [14] при гидрогенизации на медных катализаторах под давлением и Армстронг и Хильдич [15] — на никеле. С другой стороны, при гидрогенизации диаллила и диизобутенила [8] в присутствии Pt селективности не наблюдалось, обе молекулы водорода присоединялись с одинаковой и постоянной скоростью.

Нам казалось интересным изучить порядок присоединения водорода к кратным связям на примере такого соединения, в котором степень замещения атомов углерода, связанных двойной связью, одинакова, но связи различаются тем, что две связи находятся в пятичленном цикле, а одна — в алифатической цепи. С этой целью нами изучена гидрогени-

зация соединения, содержащего две двойные связи в пятичленных циклах и одну тройную связь между циклами, а именно ди-(Δ^2-циклопентенил)ацетилена $\boxed{\quad}\rangle-C\equiv C-\langle\boxed{\quad}$ (I), в присутствии различных катализаторов; из этого соединения при частичном селективном присоединении водорода в первую очередь должен был образоваться углеводород с тремя изолированными двойными связями $\boxed{\quad}\rangle-CH=CH-\langle\boxed{\quad}$, изучение характера гидрирования которого и представляло интерес.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Кривые скорости присоединения водорода к ди-(Δ^2-циклопентенил)-ацетилену в присутствии различных катализаторов приведены на фиг. 1. Как видно из кривой, в присутствии Pt скорость присоединения водорода остается постоянной, пока не присоединится 75—78% водорода, теоретически необходимого для полного насыщения кратных связей. Нами был изучен продукт неполной гидрогенизации, полученный после присоединения 75% водорода. Оказалось, что в нем не содержится соединений с тройной связью и что он представляет собой, в основном, цис-1,2-дициклопентилэтилен (II)

$$\rangle-CH=CH-\langle \qquad\qquad \rangle-CH_2-CH_2-\langle$$

(II) (III)

Этот вывод был сделан с достаточной определенностью на основании изучения спектра комбинационного рассеяния катализата; в этом спектре в области валентных колебаний двойной связи найдена лишь одна линия 1651 *см*$^{-1}$, характерная для цис-двузамещенной двойной связи [16]*. Эта линия могла бы отвечать также 1-(Δ^1-циклопентенил)-2-циклопентилэтану (III), однако, поскольку в тех условиях, в которых проводилась гидрогенизация, Pt не оказывает изомеризующего действия на непредельные углеводороды [II], а путем непосредственного присоединения водорода к (I) соединение (III) образоваться не может, мы эту возможность отклоняем. К тому же выводу приводит анализ спектров комбинационного рассеяния, поскольку в спектре соединения, обладающего структурой (III), следовало бы ожидать наличия линий в области 800—900 *см*$^{-1}$ (не считая линии пульсационного колебания пятичленного кольца), а в спектре катализата таких линий нет.

Таким образом, в присутствии Pt-черни при частичном присоединении водорода к ди-(Δ^2-циклопентенил)ацетилену, двойные связи в пятичленных циклах насыщаются, по-видимому, предпочтительно перед алифатической двойной связью, образовавшейся в результате частичной селективной гидрогенизации тройной связи; следовательно, присоединение водорода протекает по схеме

$$\rangle-C\equiv C-\langle \xrightarrow[\text{[H]}]{Pt} \rangle-CH-CH-\langle \xrightarrow[\text{[H]}]{} \rangle-CH-CH-\langle$$

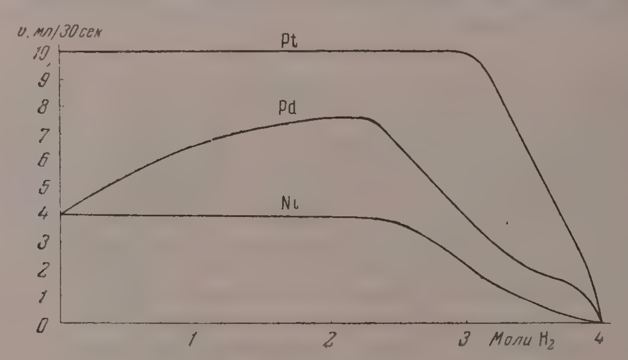
---

* При этом мы принимаем, что частота линии не изменится при замене алкильных групп при двойной связи на циклопентильные.

Поскольку на данном примере в присутствии Pt водород присоединился преимущественно к двойным связям в пятичленных циклах, нам представлялось интересным изучить частичное присоединение водорода к смеси двух непредельных углеводородов — алифатического олефина и гомолога циклопентена, у которых степень замещения атомов углерода у двойной связи одинакова. Для этой цели была взята эквимолекулярная смесь 3-метилциклопентена-1 и октена-2. Изучение катализата, полученного после присоединения в присутствии Pt-черни 50% водорода, необходимого для полного насыщения двойных связей, показало, что и в этом случае предпочтительно гидрируется двойная связь в пятичленном кольце: первый углеводород прогидрировался на 75%, а второй только на 22—24%.

$$\left.\begin{array}{l} \text{(3-метилциклопентен-1)}-CH_3 \\ \\ CH_3-CH=CH-C_5H_{11} \end{array}\right| \xrightarrow{50\%\ [H]} \left\{\begin{array}{l} \text{(метилциклопентан)}-CH_3 + \text{(3-метилциклопентен-1)}-CH_3 \\ \qquad 75\% \qquad\qquad\qquad 25\% \\ n\text{-}C_8H_{18} + CH_3-CH=CH-C_5H_{11} \\ \quad 22-24\% \qquad\qquad 76-78\% \end{array}\right.$$

В присутствии Pd-черни присоединение водорода к ди-(Δ^2-циклопентенил)ацетилену протекает иначе. Как видно из соответственной кривой (рис. 1), скорость присоединения водорода сперва непрерывно возрас-



Фиг. 1. Кривые присоединения водорода к ди-(Δ^2-циклопентенил)ацетилену

тает, а после достижения максимума (в результате поглощения 56—57% теоретически необходимого водорода) постепенно падает.

Изучение катализата, полученного после присоединения 25% водорода от количества, необходимого для полного насыщения кратных связей, показало, что катализат выкипает в узком интервале температур, исходное соединение в нем не содержится и в его спектре комбинационного рассеяния в области валентных колебаний двойной связи имеются две линии примерно равной интенсивности 1611 и 1649 $см^{-1}$. Первая соответствует двойной связи в пятичленном кольце (когда у атомов углерода, связанных двойной связью, отсутствуют заместители), а вторая может отвечать цис-двузамещенной этиленовой связи в алифатической цепи (см. выше). Полученному соединению в таком случае отвечает строение 1,2-ди-(Δ^2-циклопентенил)этилена (IV), в котором имеется система из трех изолированных двойных связей. Поскольку в присутствии Pd возможна изомеризация с переходом двойных связей, приходится считаться

и с тем, что частота 1649 *см*$^{-1}$ может относиться также к такой двойной связи в пятичленном кольце, когда у одного из атомов углерода при двойной связи имеется заместитель. Такого рода связь содержится в соединениях (V) и (VI), в которых, однако, двойные связи сопряжены, а сопряжение, как известно, приводит к значительному повышению интенсивности частот, отвечающих двойным связям, что в случае исследуемого катализата не наблюдается. Отсюда можно сделать вывод, что присоединение 25% водорода протекает по схеме

—C≡C— $\xrightarrow[\text{[H]}]{\text{Pd}}$ —CH=CH—

(IV)

а изомеризация с перемещением двойных связей, если и происходит, то лишь в незначительной степени:

—CH=CH— $\xrightarrow{\text{Pd}}$ —CH=CH— $\xrightarrow{\text{[H]}}$

(IV) (V)

$\longrightarrow$ —CH=CH—

(VI)

Таким образом, до тех пор, пока в смеси содержится исходное соединение с тройной связью, изомеризующее действие Pd почти не проявляется вследствие преимущественной адсорбции на катализаторе молекул по связи C≡C.

Однако при дальнейшем присоединении водорода (гидрирование на 75%) в присутствии Pd картина усложняется и, по-видимому, происходит значительная изомеризация с перемещением двойных связей. В спектре полученного катализата в области валентных колебаний двойной связи имеются три линии 1617(1), 1652(9) и 1678(3) *см*$^{-1}$. Первая (наиболее слабая) отвечает, видимо, 1-(Δ^2-циклопентенил)-2-циклопентилэтану VII

—CH_2—CH_2—

(VII)

вторая, наиболее интенсивная, может быть с равным основанием приписана цис-1,2-дициклопентилэтилену (II) и 1-(Δ^1-циклопентенил)-2-циклопентилэтану (III). Наличие этих двух соединений удалось доказать экспериментально путем изучения продуктов окисления катализата перманганатом калия, в результате чего были выделены циклопентанкарбоновая кислота

—CH=CH— $\xrightarrow{\text{[O]}}$ —COOH

(II)

и 5-кето-7-циклопентилгептановая кислота

—CH_2—CH_2— $\xrightarrow{\text{[O]}}$ —$CH_2CH_2COCH_2CH_2CH_2COOH$.

(III)

Других продуктов окисления обнаружить не удалось.

Линия 1678 *см*$^{-1}$ может принадлежать транс-1,2-дициклопентилэтилену (II), поскольку, по данным Губо [16], транс-двузамещенным этиленам в алифатическом ряду отвечает частота 1670—1673 *см*$^{-1}$; она также может отвечать 1-циклопентилиден-2-циклопентилэтану (VIII)

$$=CH—CH_2—$$

(VIII)

поскольку, как было недавно показано [17], частота двойной связи в спектрах этилиден-, пропилиден- и бутилиденциклопентанов равна 1680—1681 *см*$^{-1}$. Однако при окислении (VIII) перманганатом калия должен был бы образоваться циклопентанон, который нам обнаружить в продуктах окисления катализата не удалось. Поэтому, не отвергая окончательно возможности, что такой углеводород в небольшом количестве в катализате содержится, мы все же более склонны приписать частоту 1678 *см*$^{-1}$ транс-1,2-дициклопентилэтилену (II), в результате окисления которого также образовалась циклопентанкарбоновая кислота *.

Таким образом, в присутствии Pd при гидрогенизации ди-(Δ^2-циклопентенил) ацетилена на 75% образуется более сложная смесь углеводородов, чем в присутствии Pt, и основными компонентами смеси являются дициклопентилэтилен (II) и 1-(Δ^1-циклопентенил)-2-циклопентилэтан (VII). Образование как этих, так и других углеводородов может быть результатом нескольких реакций: гидрирования и изомеризации веществ, образующихся на различных ступенях гидрогенизации при присоединении первой, второй и третьей молекул водорода

$$—C{\equiv}C— \xrightarrow[\text{[H]}]{\text{Pd}} —CH{=}CH— \xrightarrow[\text{[H]}]{}$$

$$\rightarrow \begin{cases} —CH{=}CH— \\ —CH_2—CH_2— \\ —CH_2—CH_2— \end{cases}$$

основные компоненты

следы

Что касается присоединения водорода к ди-(Δ^2-циклопентенил) ацетилену в присутствии Ni-Ренея, то, как видно из фиг. 1, при этом процессе наблюдается сперва поглощение водорода с равномерной скоростью, а затем медленное уменьшение скорости гидрогенизации после поглощения 2 молекул H_2. При фракционной перегонке катализата, полученного в результате присоединения 75% необходимого водорода, оказалось, что в нем не содержится в преобладающем количестве какого-либо одного компонента, и образовавшаяся смесь продуктов выкипает в широком интервале температуры. Эта смесь нами более детально не изучалась.

---

* Частота 1678 *см*$^{-1}$ могла бы относиться также к циклопентеновому углеводороду, в котором оба атома, связанные двойной связью, имеют по заместителю: (R, R')

Вряд ли, однако, можно себе представить, чтобы такого рода скелетная изомеризация могла произойти при гидрогенизации на холоду в присутствии Pd.

Из приведенного исследования можно сделать заключение, что наличие в молекуле, наряду с тройной связью также двойных связей в пятичленных циклах, не является препятствием для избирательной гидрогенизации тройной связи в присутствии Pd, так как молекула, по-видимому, и в этом случае преимущественно адсорбируется на катализаторе за счет тройной связи. К правилам Лебедева о зависимости скорости присоединения водорода к двойным связям в присутствии Pt от числа заместителей у двойной связи можно сделать такое добавление: в присутствии Pt при одинаковой степени замещения двойная связь в пятичленном кольце гидрируется предпочтительно перед двойной связью в открытой цепи. При гидрогенизации же в присутствии Pd, в результате его изомеризующего действия, образуется смесь продуктов; такая же картина с образованием смеси еще более сложного состава наблюдается и в присутствии Ni.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ди-(Δ^2-циклопентенил) ацетилен (I) получен взаимодействием комплекса Иоцича с Δ^2-циклопентенилхлоридом [18]; его свойства: т. кип. 106° (9—9,5 *мм*); n_D^{20} 1,5172; d_4^{20} 0,9596. Гидрогенизация производилась в стеклянных утках при комнатной температуре и атмосферном давлении; перемешивание осуществлялось при помощи качалки, имевшей 150—180 двойных качаний в минуту. Скорость поглощения водорода определялась через каждые 30 сек. при помощи газовой бюретки с ценой деления 1 *мл*. Для каждого опыта бралась свежая порция катализатора. Платиновая и палладиевая черни готовились по Зелинскому [19], Ni-Ренея — по Адкинсу [20]. Результаты опытов приведены в таблице; по данным опытов 1, 2, 4 и 8 получены кривые (фиг. 1).

Таблица

Гидрогенизация ди-(Δ^2-циклопентенил) ацетилена

Номер опыта	Взято в реакцию			Расход водорода			Примечание
	дициклопентенилацетилена в *г*	спирта в *мл*	катализатора в *г*	в молях	в *мл* (НТД) теорет. колич.	в *мл* (НТД) опытн. колич.	
1	0,4003	40	Pt 0,20	4	227	229	Перегиб после присоединения 75% H_2
2	0,2387	30	Pt 0,087	4	163	164	Перегиб после присоединения 78% H_2
3	25,1	100	Pt 1,2	3	10670		
4	0,3298	30	Pd 0,067	4	187	181	Максимум после присоединения 57% H_2
5	0,3378	30	Pd 0,067	4	191	186	Максимум после присоединения 56% H_2
6	12,33	50	Pd 0,51	1	1750	1760	
7	17,2	50	Pd 0,60	3	7310	7330	
8	0,30	30	Ni 0,30	4	170	173	
9	10,0	50	Ni 3,0	3	4250	4280	

При исследовании продуктов реакции спирт из катализата отмывался водой, катализат сушился хлористым кальцием и перегонялся на колонке в 40 теоретических тарелок. Катализат опыта 3: I — головная фракция до 90,2° (7 *мм*); 1 *г*; n_D^{20}1,4804; II — т. кип. 90,2—90,4° (7—7,5 *мм*); 14,8 *г*; n_D^{20}1,4822; III — остаток от перегонки; 5 *г*; n_D^{20}1,4864.

В спектре комбинационного рассеяния фракции II (d_4^{20} 0,8746) в области валентных колебаний двойной связи была найдена только одна линия 1651 $см^{-1}$.

Катализат опыта 6. После разгонки получено 9,8 *г* с т. кип. 99—99,5° (15 *мм*); n_D^{20} 1,5112; d_4^{20} 0,9061. В спектре этой фракции найдены яркие линии 1611 и 1649 $см^{-1}$, примерно равной интенсивности.

Катализат опыта 7. В результате разгонки выделено 14,6 *г* (91% от количества взятого в разгонку) фракции с т. кип. 108—108,5° (13 *мм*); n_D^{20} 1,4781; d_4^{20} 0,8771. В спектре этой фракции найдены линии: 1617(1), 1652(9) и 1678(3) $см^{-1}$ (в скобках указаны визуальные интенсивности в десятибалльной шкале). При окислении катализата опыта 7 (3 *г*) перманганатом калия (7,5 *г*) в водном растворе (120 *мл*) при 0— +5° было получено ~0,5 *г* циклопентанкарбоновой кислоты, амид которой имел т. пл. 176,5—177° (литературные данные [21]: т. пл. 179°), и 5-кето-7-циклопентилгептановая кислота, семикарбазон которой имел т. пл. 150—151°. Анализ семикарбазона: Найдено: С 58,10, 58,07; Н 8,51; 8,59; N 15,02; 15,10%. $C_{13}H_{23}O_3N_3$. Вычислено: С 57,98; Н 8,58; N 15,61%.

Катализат опыта 9 кипел в интервале 92,5—98° (9,5 *мм*) и ближе не исследовался.

Гидрогенизация эквимолекулярной смеси октена-2 и 3-метилциклопентена-1 на Pt-черни. Октен-2 выделен при разгонке на колонке в 100 теоретических тарелок смеси октенов, полученных дегидратацией октанола 2,85%-ной фосфорной кислотой [22]; его свойства: т. кип. 126,0° (752 *мм*); n_D^{20} 1,4150. Литературные данные [23]: цис-октен-2; т. кип. 125,64°; n_D^{20} 1,4150; транс-октен-2; т. кип. 125,0°; n_D^{20} 1,4132. 3-Метилциклопентен-I выделен при разгонке на колонке в 60 теоретических тарелок смеси метилциклопентенов, полученных изомеризацией циклогексена на окиси алюминия; его свойства: т. кип. 64,9° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4219; d_4^{20} 0,7647. Литературные данные [23]: т. кип. 65,0°; n_D^{20} 1,4207; d_4^{20} 0,7622.

К смеси 11,2 *г* (0,1 *М*) октена-2 и 8,2 *г* (0,1 *М*) 3-метилциклопентена-1 в 50 *мл* спирта в присутствии 0,3 *г* Pt-черни присоединено 2,44 *л* H_2 (745 *мм* и 19°), что отвечает 50% количества, необходимого для полного насыщения кратных связей. После соответственной обработки катализат разогнан на колонке в 40 теоретических тарелок.

I, т. кип. 67,7—71,0°; n_D^{20} 1,4162; d_4^{20} 0,7566; 2,1 *г;* II, т. кип. 71,0°; n_D^{20} 1,4101; d_4^{20} 0,7502; 4,2 *г*; III, т. кип. 71,0—122°; 1,1 *г*; IV, т. кип. 122—122,5°; n_D^{20} 1,4112; d_4^{20} 0,7160; 7,2 *г;* остаток n_D^{20} 1,4102; 2,0 *г*.

Фракция I — смесь 3-метилциклопентена-1 и метилциклопентана (состав смеси, вычисленный по аддитивности показателей преломления и удельных объемов 59% и 41%); фракция II — почти чистый метилциклопентан; фракция III — переходная; фракция IV — смесь октенов и октана (бромное число 108; 111, откуда содержание в этой фракции октенов 76—77,5%). Таким образом, из полученных данных следует, что 3-метилциклопентен-1 прогидрировался на 75%, а октен-2 только на 22,5—24%.

Спектральные исследования катализатов проведены в лаборатории Комиссии по спектроскопии АН СССР В. Т. Алексаняном и Х. Е. Стериным и в Физическом институте им. П. Н. Лебедева АН СССР М. М. Сущинским, которым мы выражаем свою глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. В присутствии Pd тройная связь C≡C в ди-(Δ^2-циклопентенил)-ацетилене селективно гидрируется до двойной.

2. В присутствии Pt после присоединения 3 молей H_2 к ди-(Δ^2-циклопентенил)ацетилену образуется 1,2-дициклопентилэтилен, т. е. преимущественно гидрируются двойные связи в пятичленных циклах.

3. В присутствии Pd, в результате его изомеризующего действия после присоединения 3 молекул H_2 к ди-(Δ^2-циклопентенил)ацетилену, образуется смесь непредельных углеводородов, в которой преобладают 1,2-дициклопентилэтилен и 1-(Δ^1-циклопентенил)циклопентилэтан.

4. Преимущественное присоединение водорода по двойной связи в пятичленном цикле по сравнению с двойной связью в открытой цепи наблюдается и при частичной (на 50%) гидрогенизации на Pt-черни эквимолекулярной смеси 3-метилциклопентена-1 и октена-2.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Залькинд и Н. В. Ильин, Ж. русск. хим. о-ва **58**, 994 (1926).
2. M. Bourguel, Compt. rend. **180**, 1753 (1925); Bull. Soc. chim. France (4), **51**, 253 (1932).
3. A. Farkas, L. Farkas, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3396 (1939).
4. G. C. Bond, J. Sheridan, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 651 (1952).
5. B. Grédy, Bull. Soc. chim. France (5), **2**, 1029 (1935).
6. G. Dupont, Bull. Soc. chim. France (5), **3**, 1030 (1936).
7. Ю. С. Залькинд, М. Н. Вишняков и Л. Н. Морев, Ж. общ. химии **3**, 91 (1933).
8. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский и А. О. Якубчик, Ж. русск. хим. о-ва **56**, 265 (1924).
9. С. В. Лебедев и М. С. Платонов, Ж. русск. хим. о-ва **61**, 2151 (1929).
10. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 36.
11. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1956**, 1102.
12. И. В. Гостунская, Н. Б. Добросердова и Б. А. Казанский, Ж. общ. химии **27**, 2396 (1957).
13. G. Vavon, Compt. rend. **152**, 1675 (1911).
14. В. Н. Ипатьев, Ber. **43**, 3546 (1910).
15. E. F. Armstrong, T. P. Hilditch, Proc. Roy. Soc. London **108**, 121 (1925).
16. G. Goubeau, Beihefte zu der Z. Angew. Chemie, N 56 (1948).
17. В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, А. А. Мельников и А. Ф. Платэ. Изв. АН СССР, серия физ. **22**, 1073 (1958).
18. А. Ф. Платэ и В. И. Станко, Докл. АН СССР **113**, 616 (1957).
19. Н. Д. Зелинский и М. Б. Турова-Поляк, Ber. 58, 1298 (1925); Н. Д. Зелинский, Избранные труды, т. 2, Изд. АН СССР, М., 1941, стр. 150.
20. Сб. «Синтезы органических препаратов», т. 3, ИЛ, М., 1952, стр. 338.
21. Н. Д. Зелинский, Ber. **41**, 2627 (1908); Избранные труды, т. 1, Изд. АН СССР, М., 1941, стр. 431.
22. Сб. «Синтезы органических препаратов», т. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 568.
23. F. D. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds. Pittsburg, Penn., USA, 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

А. М. БРОДСКИЙ, К. П. ЛАВРОВСКИЙ и Е. Д. ФИЛАТОВА

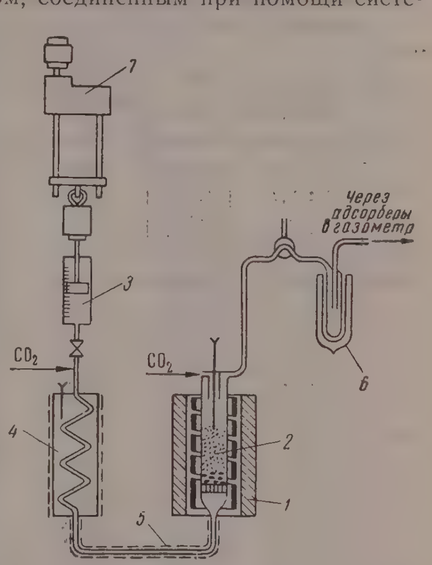
О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ЭТИЛБЕНЗОЛА

В сообщении описывается исследование кинетики дегидрирования этилбензола при температурах 660—740°. Определение кинетических характеристик реакции дегидрирования этилбензола при высоких температурах имеет, помимо общего интереса, существенное значение для установления закономерностей образования стирольных соединений при высокотемпературной переработке нефтепродуктов [1]. При такой переработке в случае получения олефинов и бензиновых дистиллатов образование стирольных соединений является вредным. С другой стороны, интересно выяснить возможности получения стирола и индена высокотемпературными методами как целевых продуктов. Отметим, что имеющиеся в литературе данные [2, 3] по термическому дегидрированию этилбензола в указанном интервале температур, как подчеркивается, в частности в [3], противоречивы. Содержащиеся в ряде статей замечания о снижении выхода стирола при повышении температуры при термическом дегидрировании соответствуют опытам с относительно длительным временем реагирования, в то время как для получения больших выходов повышение температуры должно сопровождаться резким уменьшением времени реакции.

Проведение реакции при высокой температуре и малой продолжительности требует организации быстрого нагрева. В связи с этим опыты проводились нами с использованием кипящего слоя теплоносителя, позволяющего обеспечить высокотемпературный нагрев в мощной нагревательной печи. Применение кипящего слоя и специальной конфигурации реакционного объема обеспечивало также эффективное перемешивание и установление постоянства температур и концентраций по реакционной зоне. Данное обстоятельство существенно облегчило обработку экспериментальных результатов и, в частности, позволило при этой обработке в значительной мере исключить влияние побочных реакций крекинга с образованием бензола и толуола при вычислении формальной константы дегидрирования. Заметим, что общая схема проведения и обработки экспериментов во многих отношениях была аналогична использованной нами ранее в [4].

Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на фиг. 1. Основным ее элементом служила мощная нагревательная печь с графитовой спиралью, по которой пропускался электрический ток. Подробное описание подобной печи приводилось нами в [5]. В отличие от случая [5] поток паров подавался в реакционную трубку снизу через специальную турбулизирующую сетку. На этой сетке располагался теплоноситель — порошкообразный кокс с эффективным диаметром частиц от 0,1 до 0,5 *мм*. Количество кокса бралось примерно 50 *см*³. Диаметр реакционной трубки равнялся 40 *мм*; высота кипящего слоя кокса составляла примерно такую же величину; подобное соотношение диаметра слоя к его высоте облегчало перемешивание. Над кипящим

слоем в поток паров по трубке подавался углекислый газ для быстрого охлаждения и разбавления продуктов в соотношении ~5:1. При этом специально было проверено, что углекислый газ сверху не попадает в кипящий слой. Исходный этилбензол подавался в реактор с постоянной скоростью при помощи шприца, на головку которого давила равномерно опускающаяся гиря с подвесом, соединенным при помощи системы зубчатых передач с осью мотора Уоррена. Опыты производились с разбавлением сырья в различных пропорциях углекислым газом и, в отдельных случаях, азотом. Разбавляющий газ вводился в струю этилбензола, как показано на фиг. 1, перед подогревателем, где сырье нагревалось до 400°. Из подогревателя пары направлялись в реактор. Температура в реакторе измерялась открытой платино-платинородиевой термопарой. В начале опыта пары, отходящие из реактора, направлялись в «холостую» линию; после установления стационарного режима холостая линия отключалась быстрым поворотом крана и пары направлялись в рабочую систему ловушек, охлаждаемых жидким азотом. После системы ловушек был расположен газометр, в котором собирались газы, не конденсирующиеся при температуре жидкого азота. Газометр был подсоединен к линии ловушек как моностат, поддерживающий постоянное атмосферное давление на выходе из реакционной системы. После окончания опыта подача сырья прекращалась, а система ловушек отключалась. Время опыта составляло 8—10 мин. Газы, сконденсированные в ловушках, размораживались и собирались в газометре.



Фиг. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки:

1 — нагревательный элемент; *2* — кипящий слой теплоносителя; *3* — бюретка с сырьем; *4,5* — подогреватели; *6* — ловушка; *7* — механический подавитель

Образовавшийся дистиллат взвешивался, а затем в нем определялось йодное число, показывающее количество образовавшегося стирола. Кроме того, дистиллат подвергался разгонке на вакуумной колонке четкой ректификации для определения количеств образовавшихся бензола и толуола. Выходы дистиллата во всех случаях, кроме отдельных наиболее глубоких опытов, составляли 90—95% по весу от исходного этилбензола. При контрольном опыте, проведенном при температуре в реакторе, равной 300°, выход дистиллата составил 96%. Ниже в таблице приводится содержание стирола в дистиллате в ряде опытов, проведенных при температурах 660, 690, 720 и 740° и различных разбавлениях углекислотой. Во втором столбце таблицы отложена величина τ, равная

$$\tau = \frac{V \cdot 0{,}5}{w}, \qquad (1)$$

где w — объемная скорость сырья и углекислого газа при температурах опыта; V — объем реакционной зоны и коэффициент 0,5 соответствуют принятому значению доли свободного объема (пористости слоя катализатора).

Как показали результаты разгонки дистиллата с проверкой рефракции продуктов разгонки при температурах опытов 690 и 720°, в нем содержится от 1÷5% бензола и толуола. При наиболее глубоких опытах при 740° указанная величина возрастает до 8—10%. Таким образом, наиболее развитым процессом в описываемых условиях является не крекинг, а дегидрирование *. Выход стирола на превращенный этилбензол при максимальном абсолютном выходе стирола равнялся 58% при 660° и примерно 70—75% при 690, 720 и 740°. Специальными опытами была проверена возможность каталитического действия кокса в исследуемых условиях. Для этой цели были поставлены опыты, в которых используемый в качестве теплоносителя порошкообразный кокс был заменен на измельченный кварц. Полученные при этом составы жидких продуктов совпали в пределах погрешности анализов с составами продуктов, получающихся на коксе, при всех четырех исследованных температурах.

Таблица 1

Содержание стирола в дистиллате при различных режимах опытов

Температура в °С	Разбавление в молях C_8H_{10} : CO_2	Время τ в сек.	Выход стирола в об % на дистиллат π·100
660	1 : 1,5	0,663	18,7
	1 : 1,7	0,586	18,4
	1 : 2	0,538	15,7
	1 : 2,1	0,525	13,1
	1 : 2,2	0,507	15,5
	1 : 2,5	0,468	11,9
	1 : 2,8	0,430	13,2
	1 : 3,0	0,412	12,7
	1 : 3,1	0,390	12,9
	1 : 3,5	0,370	8,9
	1 : 3,9	0,339	10,1
690	1 : 1,5	0,590	28,0
	1 : 2,0	0,505	26,8
	1 : 2,1	0,490	25,6
	1 : 2,5	0,440	23,0
	1 : 2,7	0,416	24,7
	1 : 3	0,389	23,3
	1 : 3,5	0,346	25,6
720	1 : 1,5	0,564	34,0
	1 : 1,9	0,497	32,8
	1 : 2,0	0,477	35,4
	1 : 2,1	0,462	35,6
	1 : 2,5	0,417	32,8
	1 : 3,0	0,370	32,6
	1 : 3,5	0,334	30,2
	1 : 3,8	0,314	29,1
740	1 : 3,5	0,298	37,7
	1 : 3,6	0,291	38,6
	1 : 3,6	0,290	39,8
	1 : 3,8	0,281	37,0
	1 : 3,9	0,276	35,2

Перейдем к обработке результатов опытов. Обозначим молярные концентрации в парах в реакционной зоне соответственно этилбензола, стирола, толуола, бензола и углекислого газа, как (C_8H_{10}), (C_8H_8), (C_7H_8), (C_6H_6) и (CO_2). Поскольку реакция проводится в условиях полного перемешивания, то в случае, если дегидрирование идет по первому порядку **,

$$(C_8H_8) = k\frac{t}{\alpha}(C_8H_{10}), \qquad (2)$$

где k — искомая константа скорости термического дегидрирования и α-коэффициент расширения паров, обусловленный увеличением объема при реакции.

Как нетрудно показать при реакции дегидрирования

$$\alpha = \frac{1}{1+\dfrac{\pi}{1+\dfrac{[CO_2]_0}{[C_8H_{10}]_0}}} \qquad (3)$$

где π — обозначает определяемую экспериментально долю стирола в дистиллате (см. табл. 1)

* Для определения состава газов процесса проводились опыты с разбавлением сырья вместо углекислого газа азотом при 720°. Соотношение метана к водороду составляло в этих опытах примерно 1 : 10 по объему. Точное определение указанного соотношения было затруднено из-за большого разбавления газов N_2. Состав жидких продуктов при разбавлении CO_2 и разбавлении N_2 был одинаковым в пределах ошибки анализов.

** Процесс проводился в нашем случае в области, далекой от достижения равновесных концентраций [6], так что обратной реакцией можно пренебречь.

$$\pi = \frac{(C_8H_8)}{(C_8H_{10}) + (C_8H_8) + (C_7H_8) + (C_6H_6)} \approx \frac{(C_8H_8)}{(C_8H_{10}) + (C_8H_8)} \qquad (4)$$

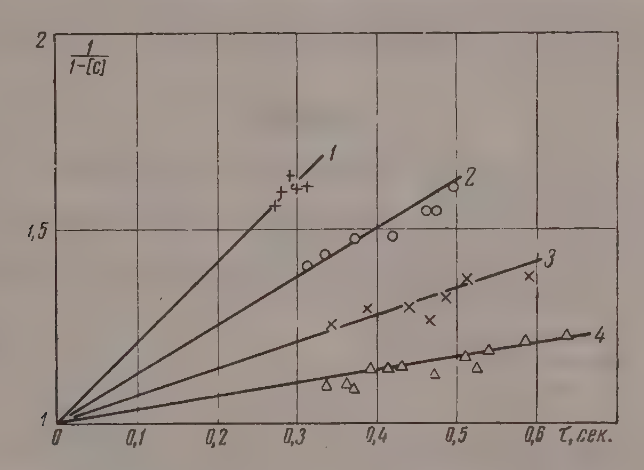
и индекс нуль обозначает начальное значение. Благодаря большому разбавлению величина α в наших опытах была почти всюду близкой к единице. Из (2) и (4) получаем, что

$$\pi = \frac{k\frac{t}{\alpha}}{1 + k\frac{t}{\alpha}} \qquad (5)$$

Преобразуя далее (5) к более удобному для обработки виду, находим

$$\frac{1}{1-\pi} = 1 + k\frac{t}{\alpha} \qquad (6)$$

На фиг. 2 отложена найденная экспериментально зависимость $\frac{1}{1-\pi}$ от $\tau = \frac{t}{2}$ при достаточно малых степенях превращений для четырех исследованных температур. Как видно из фиг. 2, экспериментальные точки группируются вокруг прямых, за исключением опытов с более глубокой степенью превращения, в которых существенную роль начинают играть побочные и вторичные реакции. То обстоятельство, что экспериментальные данные хорошо описываются уравнением (6), вытекающим из (2), подтверждает принятый первый порядок реакции дегидрирования, а также реализацию эффективного перемешивания в реакторе. При помощи графика, изображенного на фиг. 2, по уравнению (6) были подсчитаны значения констант мономолекулярной реакции дегидрирования при различных температурах. Указанные значения приведены в табл. 2.



Фиг. 2. Зависимость $\frac{1}{1-[c]}$ ($[c]$-π —концентрация стирола в дистиллате) от $\tau = \frac{t}{\alpha}$ сек:

1 — 740°; *2* — 720°; *3* — 690°; *4* — 660°

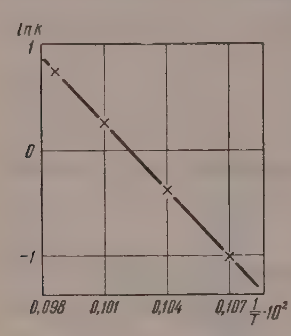
Таблица 2

Значение констант реакции дегидрирования этилбензола при различных температурах

Температура в °C	660	690	720	740
K	0,36	0,70	1,33	2,1

На фиг. 3 отложена зависимость $\ln k$ от $^1/T$. Подсчет энергии активации дает значение, равное 44±2 *ккал/М*. Этой величине соответствует значение предэкспоненциального множителя, равное $\sim 10^{10}$.

В заключение отметим, что полученные нами значения констант дегидрирования с сравнительно малой энергией активации превышают величины констант суммарного термического превращения этилбензола, полученные ранее в аналогичном интервале температур Шварцем [7]. Указанное несоответствие связано, повидимому, с тем, что опыты Шварца проводились при весьма низких давлениях, порядка нескольких миллиметров рт. ст., и с тем, что в этих опытах использовалась методика нагрева, не обеспечивающая достаточно быстрого установления температуры потока паров в реакционной трубке [8].



Фиг. 3. Зависимость $\ln K$ от $1/T$

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика термического дегидрирования этилбензола при температурах 660—740°.

2. Выход стирола на превращенный этилбензол составил 58% при 660° и примерно 70—75% при 690, 720°.

3. Подсчитана энергия активации дегидрирования этилбензола, которая дает значение, равное 44±2 *ккал/М*.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
16.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. К. П. Лавровский и А. М. Бродский, Доклад на 4-м международном нефтяном конгрессе в Риме, Труды конгресса, Гостоптехиздат, 1956.
2. R. N. Pease, J. M. Morton, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 190 (1933).
3. А. А. Баландин, Г. М. Марукян и А. А. Толстопятова, Ж. прикл. химии **19**, № 10—11, 1079 (1946).
4. А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский и В. Б. Титов, Докл. АН СССР **116**, 789; **117**, 1013 (1957).
5. К. П. Лавровский и А. М. Бродский, Тр. Ин-та нефти АН СССР **4**, 176 (1954).
6. Н. И. Шуйкин и И. И. Левицкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1953**, 403.
7. M. Scwarz, J. Chem. Phys. **17**, 431 (1949).
8. Б. Т. Брукс, С. Э. Бурд, С. С. Куртц и Л. Шмерлинг, Химия углеводородов нефти, т. 2. Гостоптехиздат, 1958, стр. 15.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

Н. И. ЕРШОВ, В. Р. ЕРОХИНА и Я. Т. ЭЙДУС

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ЦИКЛОПРОПАНА В СМЕСЯХ С ОЛЕФИНАМИ

При рассмотрении [1] механизма цепной гетерогенно-каталитической гидрополимеризации олефинов под действием малых количеств окиси углерода в присутствии водорода [2] была отмечена склонность поверхностных алкильных радикалов к инициированию полимеризации олефинов. В связи с этим представляло интерес выяснение в этом отношении свойств ω, ω-бирадикалов-полиметиленов и прежде всего простейшего из них — бирадикала 1,3-триметилена, поскольку адсорбированные по схеме Поляни молекулы α-олефинов нормального строения не обладают указанными свойствами. Полагая, что 1,3-триметилен может являться промежуточным образованием при контактной изомеризации циклопропана в пропилен, мы в настоящей работе исследовали влияние добавки циклопропана к этилену и пропилену на полимеризацию последних в присутствии разных катализаторов. Оказалось, что из полученных результатов нельзя было сделать определенный вывод о полимеризующем действии добавки циклопропана на этилен и пропилен, так как всегда жидкого полимера получалось меньше, чем это соответствует количеству циклопропана, вступившего в реакцию. Однако полученные данные дали возможность выявить активность примененных катализаторов в реакции изомеризации циклопропана в смеси с этиленом и пропиленом. Оказалось, что катализаторы, содержащие синтетический алюмосиликат, весьма активны в этой реакции, в то время как катализатор гидрополимеризации олефинов в присутствии окиси углерода (кобальт на глине) проявил значительно меньшую активность.

Изомеризация циклопропановых углеводородов в условиях гетерогенного катализа изучена, главным образом на замещенных циклопропана [3]; исследования с самим циклопропаном весьма малочисленны и совершенно не затрагивают механизма процесса. Отмечено, что циклопропан изомеризуется над платиновой чернью очень медленно при обыкновенной температуре, быстрее при 100° [4]; при малых объемных скоростях образуется при 200° 4—5%, при 315°—29%, а над окисью алюминия при 350—385° — 15—20% пропилена [5]. В отличие от каталитической изомеризации циклопропана термическая его изомеризация, идущая при температурах выше 400°, изучена более подробно [6], причем было обращено особое внимание на механизм реакции [7]. В некоторых из этих исследований [8, 9] указано на возможность промежуточного образования бирадикала 1,3-триметилена, хотя с появлением новых работ в этой области [7, 10] такой механизм реакции берется под сомнение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклопропан был синтезирован, по Густавсону [11], взаимодействием с цинковой пылью 75%-ного спиртового раствора 1,3-дибромпропана (т. кип. 164—167°; d_4^{20} 1,9737; n_D^{20} 1,5228), полученного реакцией

бромистого аллила (т. кип. 69—71°; d_4^{20} 1,4335; n_D^{20} 1,4695) с бромистым водородом в присутствии перекиси бензоила и фосфорного ангидрида при сильном освещении [12]. При перегонке циклопропана отбиралась фракция от —34 до —32°. Этилен и пропилен были получены дегидратацией этилового, соответственно изопропилового спиртов над окисью алюминия.

Для количественного определения смесей пропилена и циклопропана применялся метод, основанный на селективном поглощении пропилена раствором $KJ—Br_2$ [13]. Этот раствор имеет ряд преимуществ перед растворами $KMnO_4$ [9] и $HgSO_4$ [14], что было нами установлено проверкой при помощи искусственных смесей. Газовые смеси этилена и циклопропана анализировались при помощи 87%-ной серной кислоты. В случае смесей этилена, пропилена и циклопропана в одной порции газа пропилен и циклопропан поглощались 87%-ной H_2SO_4 и затем этилен поглощался бромной водой; в другой порции этилен и пропилен поглощались раствором $KJ—Br_2$ и затем циклопропан поглощался 87%-ной серной кислотой. При поглощении раствором $KJ—Br_2$ для циклопропана получаются несколько заниженные значения (1—2%).

Аппаратура и порядок проведения опытов со смесями олефинов и циклопропана не отличались от описанных ранее [15]. Реакции проводились в проточной системе при атмосферном давлении и объемной скорости исходных газовых смесей ~100 час$^{-1}$. Применение других объемных скоростей будет оговорено особо.

Применялись следующие катализаторы: I — осажденный катализатор реакции гидрополимеризации олефинов под действием окиси углерода — кобальт на глине, описанный ранее [16]; брались отдельные порции (1—4) объемом 25 *мл* (длина слоя 25—27 *см*), предварительно восстановленные водородом при 450° в течение 5 час.; II — силикагель (КСК); III — кобальт-силикагель (КСК), приготовленный пропиткой силикагеля 3%-ным раствором формиата кобальта при кипячении в течение 30 мин.; контакт предварительно обрабатывался током азота при 240°; IV — алюмосиликат; V — осажденный контакт кобальт-алюмосиликат, предварительно восстановленный водородом при 450° в течение 5 час. и после охлаждения обработанный током азота для вытеснения водорода. Для приготовления контактов IV—V применялся синтетический таблетированный алюмосиликатный катализатор для крекинга (Гудри), физические свойства которого приведены ранее [17]. Объем контактов II—V 10—15 *мл*.

Опыты с катализатором Со-глина. Над этим катализатором при температурах 300° и ниже ни этилен, ни пропилен не давали жидкого полимеризата. При добавлении к этилену циклопропана в количестве 7—30% жидкий полимеризат в аналогичных условиях образовывался, но в весьма незначительном количестве, с выходом меньше 1% от исходного этилена и 9—43% от прореагировавшего циклопропана; последний изомеризовался всего на 7—20% (табл. 1). В аналогичных опытах с пропиленом (табл. 2) доля циклопропана, вступившего в ре-

Таблица 1

Номер		Пропущено в *л*		Температура реакции в °С	Выход жидких углеводородов		Прореагировавший циклопропан в %
контакта	опыта	этилена	циклопропана		в вес. % от исходного этилена	в вес. % от прореагировавшего циклопропана	
1—1	5	9,4	0,7	200	<1	43	14
1—2	6	7,1	1,5	250	<1	9	20
1—2	7	6,7	2,8	300	<1	21	7

Таблица 2

Номер		Пропущено в л		Температура реакции в °C	Выход жидких углеводородов		Прореагировавший циклопропан в %
контакта	опыта	пропилена	циклопропана		в вес. % от исходного пропилена	в вес. % от прореагировавшего циклопропана	
1—3	8	9,0	2,4	200	0,0	0,0	8,3
1—3	9	7,5	2,0	250	0,0	0,0	5,0
1—3	10	8,0	2,1	300	< 0,5	26	4,8
1—4	12	0,9	5,3	200	0,0	0,0	7,5
1—4	13	0,8	4,5	250	0,0	0,0	11,1
1—4	14	0,6	4,0	300	4,5	4,5	15,0

акцию, была меньше, чем в опытах с этиленом, и составляла 5—15%. Повышение температуры реакции не оказывало влияния на степень превращения циклопропана, однако весьма сильно сказывалось на выходе жидкого полимеризата и продуктов крекинга. При температурах ниже 300° полимеризация вовсе не шла, а при 300—350° она протекала не более, чем на 4,5% от исходного пропилена. Выход жидкого полимеризата составлял 4,5—26% от прореагировавшего циклопропана.

Результаты, приведенные в табл. 1—2, показывают, что при добавлении циклопропана к этилену и пропилену, которые сами в указанных условиях не полимеризуются, жидкого полимеризата или не образуется или образуется в ничтожных количествах, меньших, чем это соответствует прореагировавшему циклопропану. Поэтому трудно установить, образовался ли полимеризат из исходного олефина или из циклопропана. Таким образом, полимеризующее действие последнего в примененных условиях либо ничтожно, либо его вовсе нет. Из полученных данных видно, что над катализатором Со-глина циклопропан в смесях с этиленом или пропиленом изомеризуется в небольшой степени, не более чем на 20%.

При проведении опытов по гидрополимеризации этилена в смеси с водородом и с добавкой или без добавки циклопропана при 200° над катализатором Со-глина выход жидкого гидрополимеризата очень мал и не превышает 4,1% на исходный олефин. Добавка циклопропана не вносит никаких изменений в величину выхода гидрополимеризата (табл. 3). Образование последнего, наблюдаемое в отдельных опытах,

Таблица 3

Номер		Исходный олефин	Пропущено в л			Контракция газа в %	Получено в л				Выход жидких углеводородов в вес. %		Прореагировавший циклопропан в %
контакта	опыта		олефина	водорода	циклопропана		олефина	водорода	циклопропана	предельных	на исходн. олефин	на прореагир. циклопропан	
1—2	15	Этилен	5,5	5,2	0,0	46,7	0,3	0,8	0,0	4,6	3,7	—	—
1—2	16	»	3,3	3,6	0,7	46,3	0,6	0,5	0,3	2,6	4,1	84	57,1
1—2	17	»	2,5	4,8	2,1	31,9	0,0	2,0	1,4	3,0	0,0	—	33,3

следует отнести за счет ничтожных примесей окиси углерода в исходном этилене, так как известно [2], что даже сотые доли процента окиси углерода в этилен-водородной смеси уже вызывают гидрополимеризацию этилена. Циклопропан прореагировал на 33—57%, т. е. в значительно большей степени, чем в отсутствие водорода, что может быть объяснено тем, что превращение циклопропана в пропан происходит,

главным образом непосредственным гидрогенолизом трехчленного цикла и в меньшей степени — с промежуточным образованием пропилена. До сих пор гидрирование циклопропана наблюдалось над Ni-[18—20]. Pd-[19] и Pt-контактами [19, 21].

Опыты с катализаторами, содержащими силикагель (КСК). Над катализатором II были пропущены при 200° при объемной скорости 250 час$^{-1}$ пропилен и смесь пропилена с циклопропаном в отношении 13 : 1. В обоих случаях было взято по 7 *л* исходного газа. Жидких углеводородов не было получено. Циклопропан не изомеризовался и весь вернулся с отходящим газом. Над катализатором III в аналогичных условиях наблюдалось то же самое. Ни пропилен, ни смесь пропилена и циклопропана в отношении 5,5 : 1 при 200° и объемной скорости 100—200 час$^{-1}$ не давали жидкого полимеризата, однако циклопропан прореагировал на 20%.

Опыты с катализаторами, содержащими синтетический алюмосиликат. Синтетические алюмосиликатные катализаторы активны в реакции полимеризации пропилена, что согласуется с литературными данными [22]; выход жидкого полимеризата при 200° составлял 15% на исходный пропилен. Вместе с тем они оказались также весьма активными в реакции изомеризации циклопропана. Так, над катализатором IV (кобальт — алюмосиликат) циклопропан, добавленный к пропилену в количестве 20%, изомеризовался на 100%, причем выход жидкого полимеризата составлял также 100% от прореагировавшего циклопропана. Это дает основание полагать, что полимеризат образовался именно из пропилена в момент его возникновения из циклопропана.

Этилен, в отличие от пропилена, не полимеризовался в присутствии алюмосиликата при 150—300°, что уже наблюдалось ранее [17]. Однако в этих условиях циклопропан, добавленный к этилену, претерпевал над алюмосиликатом (катализатор IV) изомеризацию на 93% при 150° и на 100% — при температурах 200° и выше. Образование жидкого полимеризата из смесей этилена и циклопропана наблюдалось только при температуре 300°, причем выход от исходного этилена составлял 2—5% и не превышал 35% от прореагировавшего циклопропана, т. е. только часть пропилена, образовавшегося из циклопропана, могла претерпевать полимеризацию (табл. 4).

Таблица 4

Номер		Пропущено в *л*		Температура в °С	Выход жидких углеводородов в вес. %		Прореагировавший циклопропан в %
контакта*	опыта	этилена	циклопропана		от исходного этилена	от прореагировавшего циклопропана	
IV**	27	6,3	0,6	150	0,0	0,0	93,3
IV	28	3,9	0,1	200	0,0	0,0	100
IV	29	6,3	0,6	300	5	35	100

* Перед каждым опытом контакт обрабатывался током воздуха при 400° в течение 1 часа.
** В опыте 27 объемная скорость была 340 час$^{-1}$.

Над катализатором V, так же как и над самим алюмосиликатом, этилен не полимеризовался при 200—300°, что согласуется с более ранними наблюдениями [17]. Добавка к этилену ~11% циклопропана привела при 200° к весьма малому, но все же заметному выходу жидкого полимера в 2% на исходный этилен и 10% на прореагировавший циклопропан, причем последний вошел в реакцию изомеризации на 62,5%.

ВЫВОДЫ

1. В присутствии катализатора гидрополимеризации олефинов под действием окиси углерода (кобальта на глине), не активного в реакции полимеризации низших олефинов, циклопропан в смеси с этиленом и пропиленом изомеризуется в пропилен при 200—300° на 5—20%. При этом происходит образование жидкого полимеризата с незначительным выходом, не превышающим 40% на прореагировавший циклопропан.

2. Циклопропан в тех же условиях в смеси с теми же олефинами и водородом претерпевает гидрогенолиз на ~50%.

3. Над катализаторами на основе синтетического алюмосиликата, активными в реакции полимеризации пропилена, циклопропан в смесях с олефинами изомеризуется в тех же условиях на 65—100%.

4. На силикагеле при пропускании смеси пропилена с циклопропаном не происходит ни полимеризации пропилена, ни изомеризации циклопропана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Ершов. Диссертация, Ин-т органической химии АН СССР, М., 1955; Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1655.
2. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и Н. И. Ершов, Докл. АН СССР **60**, 599 (1948); Н. И. Ершов и Я. Т. Эйдус, Докл. АН СССР **115**, 1126 (1957); **119**, 1062 (1958).
3. М. Ю. Лукина, С. В. Зотова и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1958**, 300.
4. С. Танатар, Z. phys. Chem. **41**, 735 (1902).
5. В. Н. Ипатьев и В. Гун, Ж. русск. физ-хим. о-ва **35**, 603 (1903).
6. С. Танатар, Ж. Русск. физ.-хим. о-ва **27**, 133 (1895); Ber. **29**, 1297 (1896); **32**, 702, 1965 (1899); А. Волков и Б. Н. Меншуткин, Ж. русск. физ.-хим. о-ва **30**, 559 (1898); Ber. **31**, 3067 (1898); M. Träutz, K. Winkler, J. prakt. Chem. **104**, 53 (1922).
7. H. O. Pritchard, R. G. Sowden, A. F. Trotman-Dickenson, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4472 (1952); Proc. Roy. Soc. **217A**, 563 (1953); F. H. Seubold, J. Chem. Phys. **22**, 945 (1954).
8. E. S. Corner, R. W. Pease, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 2067 (1945).
9. T. S. Chambers, G. B. Kistiakowsky, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 399 (1934).
10. R. H. Lindquist, G. K. Rollefson, J. Amer. Chem. Soc. **24**, 725 (1956); J. R. McNesby, A. S. Gordon, J. Chem. Phys. **25**, 582 (1956); N. B. Slater, Proc. Roy. Soc. **218 A**, 224 (1953).
11. Г. Г. Густавсон, Ж. русск. физ-хим. о-ва **19**, 492 (1887); J. prakt. Chem. (2), **36**, 300 (1887); **76**, 512 (1907).
12. M. S. Kharasch, F. R. Mavo, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2468 (1933).
13. S. Z. Roginski, F. H. Rathman, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 2800 (1933).
14. F. R. Brooks, R. E. Murdock, V. Zahn, Analyt. Chem. **20**, 62 (1948).
15. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Исследование каталитической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 18 и 91.
16. Там же, стр. 63.
17. Там же, стр. 113.
18. R. Willstätter, J. Bruce, Ber. **40**, 4456 (1907).
19. G. C. Bond, J. Sheridan, Trans. Faraday Soc. **48**, 713 (1952); G. C. Bond, J. Turkevitch, там же, **50**, 1335 (1954).
20. J. E. Benson, Takao Kwan, J. Phys. Chem. **60**, 1601 (1956).
21. J. Boëseken, Rec. trav. chim. **35**, 260 (1915).
22. F. H. Gayer, Industr. and Engng Chem. **25**, 1122 (1933).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

В. А. ШИБНЕВ, Т. Д. КОЗАРЕНКО и К. Т. ПОРОШИН

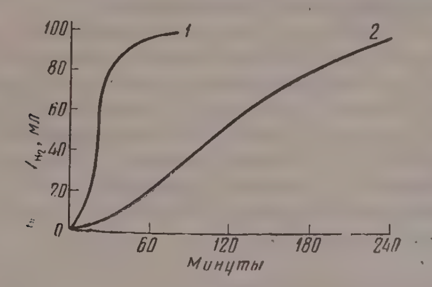
ОБ ЭФИРАХ ПЕПТИДОВ, СОДЕРЖАЩИХ L-ПРОЛИН И ГЛИЦИН

Пептиды, состоящие из остатков *L*-пролина и глицина, представляют большой интерес как модели некоторых участков молекулы коллагена, насыщенные глицином и иминокислотами. Именно эти участки, как предполагается [1], обусловливают характерные для коллагеновых белков рентгенографические рефлексы 10 и 2,9 Å. Однако синтез пептидов, содержащих в определенной последовательности *L*-пролин и глицин, все еще представляет большие трудности для исследователя и нередко требует особого подхода в каждом отдельном случае.

Проводя синтезы пептидов с правильным чередованием глицина и пролина, мы столкнулись с проблемой последовательного присоединения димерных остатков глицил-пролина или пролил-глицина, в виде их эфиров, к соответствующему дипептиду или полипептиду. Потребность в эфирах указанных дипептидов, а также эфирах три- и тетрапептидов, состоящих из остатков глицина и *L*-пролина, побудила нас в отдельных случаях усовершенствовать описанные в литературе, а в ряде случаев разработать новые методы выделения этих эфиров, применяя при этом особенно мягкие условия каталитического отщепления карбобензокси-группы, осторожное омыление эфирной группы, особые условия по предохранению эфиров от контакта с углекислотой и спонтанного превращения конденсационного характера эфиров дипептидов и т. д. Так обнаружилось, что получение метилового эфира как *L*-пролил-глицина, так и глицил-*L*-пролина в достаточно чистом виде путем обычного насыщения хлористым водородом суспензии соответствующего дипептида, с последующей обработкой полученного хлоргидрата аммиаком, не представляется возможным из-за частичного распада пептидной связи, который имеет место даже при недостатке хлористого водорода. Попытка получить достаточно чистый эфир дипептида при каталитическом отщеплении карбобензокси-группы соответствующего метилового эфира карбобензоксидипептида в присутствии хлористого водорода не увенчалась успехом, так как и в этом случае имеет место частичный гидролиз пептидной связи.

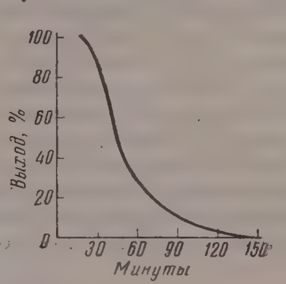
Применение каталитического отщепления карбобензокси-группы в присутствии уксусной кислоты приводит к получению продукта хорошей хроматографической чистоты, однако для получения аналитически чистого продукта следует применять перегонку его в высоком вакууме, при этом значительная часть продукта (70%) теряется за счет циклизации эфира в его ангидрид. Поэтому для получения метилового эфира *L*-пролил-глицина с количественным выходом, который был бы аналитически и хроматографически чистым, мы применили отщепление карбобензокси-группы над палладиевым катализатором в нейтральной среде. Катализатор предварительно активировался хлористым водородом. При этом, если брать соответствующее количество катализатора, процесс гидрирования проходит очень быстро (фиг. 1), а это важно, учитывая сильную тенденцию метилового эфира *L*-пролил-глицина к циклизации.

Таким образом, мы обнаружили, что данный эфир может употребляться в качестве димера в пептидном синтезе [2]. Этого нельзя сказать про метиловый эфир глицил-*L*-пролина, который почти мгновенно циклизуется в ангидрид, что было уже отмечено раньше [3]. Поэтому, очевидно, что для употребления его в качестве димера в пептидном синтезе следует использовать его хлоргидрат. Как уже отмечено выше, пролилглициновая связь оказалась недостаточно устойчива в кислой среде,



Фиг. 1. Кинетика поглощения водорода при каталитическом гидрировании над палладиевым катализатором:

1 — поглощение H_2 при гидрировании над палладиевым катализатором, активированным HCl в нейтральной среде; *2* — поглощение H_2 при гидрировании над палладиевым катализатором в нейтральной среде



Фиг. 2. Зависимость выхода 1-пролил-глицина от времени омыления метилового эфира карбобензокси - 1 - пролил-глицина 1 *N* NaOH в диоксане (1 : 1) при 18—20°

но еще больший распад она претерпевает в условиях щелочного гидролиза, например при омылении сложноэфирной группы карбобензоксипептида. Примечательной при этом оказалась разная прочность пептидной связи у метиловых эфиров карбобензокси-глицил-*L*-пролина и карбобензокси-*L*-пролил-глицина.

Если при омылении первого соединения 1 *N* NaOH в течение часа не наблюдается сколько-нибудь заметного расщепления пептидной связи, то второе соединение в этих условиях претерпевает значительный распад (до 70%) с образованием карбобензокси-пролина и глицина (фиг. 2). Поиски более удовлетворительных условий омыления эфира карбобензокси-*L*-пролил-глицина показали, что снятие эфирной группы следует проводить в значительно более мягких условиях, чем указано в литературе [3], и, в частности, оно хорошо протекает в 0,1 *N* NaOH (с выходом 94%).

Повышенная чувствительность пептидной связи между пролином и глицином к щелочной среде, как нам кажется, является их спецификой, которая особенно сильно начинает проявляться в пептидах, состоящих из правильного чередования пролина и глицина. Так, при омылении метилового эфира карбобензокси-*L*-пролил-глицил-*L*-пролина 0,05 *N* NaOH при 20° уже через 5 мин. можно обнаружить появление карбобензокси-*L*-пролил-глицина и пролина. Омыление метилового эфира карбобензокси-*L*-пролил-глицил-*L*-пролил-глицина показывает, что вряд ли можно получить карбобензокситетрапептид удовлетворительной чистоты без применения специальных видов очистки. Возможность получения при помощи щелочного омыления карбобензокси-ди- и трипептидов, очевидно вызвана влиянием карбобензокси-группы, которая в какой-то степени стабилизирует близлежащую пептидную связь; в случае же омыления метилового эфира карбобензокситетрапептида ее влияние заметно ослабевает по длине пептида, а это приводит к некоторой равноценности пептидных связей в условиях щелочного гидролиза.

Такая неустойчивость подобных пептидов по сравнению с пептидами других аминокислот, как нам кажется, является серьезным препят-

ствием для выделения таких последовательностей из коллагена даже в виде фрагментов небольшой длины, если при этом применять обычные методы гидролиза. Тот факт, что при кислом и щелочном гидролизе [4, 5] не выделено пептидов с такой последовательностью, можно объяснить либо тем, что такие последовательности есть, но они разрушаются при гидролизе в первую очередь, либо их вообще нет, а пролин или вообще иминокислоты находятся с глицином в другой гидролитически более «устойчивой» последовательности.

При осуществлении синтеза дипептидов попутно была нами усовершенствована методика получения с количественным выходом хлорангидрида карбобензокси-глицина. Имеющаяся в литературе [6] методика синтеза этого соединения дает низкий выход и значительное число загрязнений, мешающие в дальнейшей работе. В предлагаемом нами методе существенным является соблюдение мягких температурных условий на всех стадиях получения (температура не выше —10°), в то время как особое предохранение от влаги, как того требует существующая методика [6], не имеет большого значения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза пептидов, состоящих из остатков глицина и *L*-пролина, применялся *L*-пролин, выделенный из гидролизата желатины известным роданилатным методом [7] с 12%-ным выходом; $[\alpha]^{20}_D$—86,5° (с 1,00 в воде). Хроматографические исследования дипептидов и их производных проводилось в системе бутанол—уксусная кислота — вода (4 : 5 : 1). Хроматограммы проявлены толлидином. Бумага «Ленинград», тип-Б.

Хлорангидрид карбобензоксиглицина. Синтез хлорангидрида карбобензоксиглицина по имеющейся в литературе методике [6] проходит с малым выходом и большим количеством загрязнений. Поиски более благоприятных условий этого синтеза привели к установлению того факта, что его получение требует соблюдения очень мягких температурных условий. Оптимальные условия этого синтеза оказались следующими. 18,9 *г* карбобензоксиглицина и 20,4 *г* PCl_5 суспендируют в 100 *мл* абсолютного серного эфира при 0° до полного просветления раствора (40—60 мин). Раствор охлаждают до —10° и быстро фильтруют от некоторого избытка PCl_5 в приемник, охлаждаемый до —10°; фильтрат выливают при перемешивании в 550—600 *мл* петролейного эфира (30—60°), охлажденного предварительно до —60—70° (ацетон — твердая двуокись углерода). Наблюдается выпадение кристаллического осадка, который быстро фильтруют на воронке, охлаждаемой твердой двуокисью углерода, и вновь растворяют в 100—150 *мл* абсолютного серного эфира, охлажденного до —5—10°; прозрачный раствор выливают вновь в 600 *мл* охлажденного до —60—70° петролейного эфира; выпавшие кристаллы в виде листочков отфильтровывают, промывают холодным изопентаном и сушат сначала 30 мин. в твердой двуокиси углерода при 1,0—0,1 *мм*, а затем 30 мин. при этом же разряжении при —10°; выход хлорангидрида количественный; т. пл. 42—43°. Вещество сравнительно устойчиво к влаге, может храниться в сухой углекислоте 12—20 час. без заметных изменений.

Карбобензокси-глицил-*L*-пролин. К раствору 8,5 *г* *L*-пролина в 45 *мл* 2 *N* NaOH при —10° и энергичном перемешивании прибавляют порциями в течение 1 часа 35 *мл* 2 *N* NaOH и 17 *г* хлорангидрида карбобензоксиглицина; последний вносят так, чтобы не создавать его большого избытка (pH 8—9); затем температуру поднимают до —5°, выдерживают 20—30 мин. и фильтруют при комнатной температуре. Фильтрат подкисляют 5 *N* HCl до кислой реакции по конго-рот; выпавшее масло при перетирании и охлаждении кристаллизуется в иглы; выделяют

19,2 *г* карбобензокси-глицил-*L*-пролина, выход 85%; т. пл. 156—157° (из воды).

Метиловый эфир карбобензокси-глицил-*L*-пролина. К раствору 0,975 *г* карбобензоксиглицина в 5 *мл* сухого хлороформа, содержащего 0,65 *мл* триэтиламина при —10÷—15°, прибавляют 0,438 *мл* этилхлорформиата, выдерживают 30 мин. при этой температуре и 10—15 мин. при —3÷—5°; затем реакционную массу охлаждают до —10÷—15° и вносят охлажденный раствор 0,77 *г* метилового эфира *L*-пролина в 5 *мл* сухого хлороформа, содержащего 0,65 *мл* триэтиламина. Наблюдается сильное выделение CO_2. Реакционную массу выдерживают 30 мин. при —10÷—15°, 15 мин. при 0°, 1,5 часа при ~20°, после чего быстро нагревают до 50° (10—15 мин.); затем экстрагируют последовательно водой (1·5 *мл*), 1 *N* HCl (1·3 *мл*), 0,5 *N* $NaHCO_3$ (2·3 *мл*) и водой (1·5 *мл*); сушат безводным Na_2SO_4; растворитель отгоняют в вакууме. Выделяют 1 *г* метилового эфира карбобензокси-глицил-*L*-пролина, выход 87%, в виде желтоватого, некристаллизующегося масла. Найдено: C 59,57; H 6,33; *N* 8,06;—OCH_3 9,74%. $C_{16}H_{20}N_2O_5$. Вычислено: C 60,00; H 6,25; *N* 8,70;—OCH_3 9,7%.

Омыление метилового эфира карбобензокси-глицил-*L*-пролина. К раствору 0,4 *г* метилового эфира карбобензоксиглицил-*L*-пролина в 4 *мл* диоксана прибавляют 4 *мл* 1 *N* NaOH и оставляют при ~20° на 1 час; фильтруют, подкисляют 5 *N* HCl_3; экстрагируют $CHCl_3$, растворитель упаривают в вакууме; выделяют 0,36 *г* масла, которое при нагревании с водой и охлаждении кристаллизуется; получают 0,34 *г* карбобензокси-глицил-*L*-пролина; выход 97%; т. пл. 154—156°.

Глицил-*L*-пролин. 3,44 *г* карбобензокси-глицил-*L*-пролина гидрируют над 1 *г* палладиевого катализатора в растворе 48 *мл* метанола, содержащего 1,5 *мл* воды и 1,5 *мл* ледяной уксусной кислоты. Выделяющаяся углекислота поглощается NaOH. За 30—40 мин. поглощается эквимолекулярное (к 3,44 *г* карбобензокси-глицил-*L*-пролину) количество H_2. Раствор фильтруют от катализатора к фильтрату, охлажденному до 0°, медленно при перемешивании прибавляют серный эфир только до легкого помутнения раствора; через 1—1,5 часа выпадение кристаллического глицил-*L*-пролина заканчивается; кристаллы фильтруют и сушат при 56° над P_2O_5; выделяют 1,72 *г* глицил-*L*-пролина, выход 89,5%; т. пл. 184° (с разложением); $[\alpha]_D^{20}$ —112; *c* 1,00 в воде; R_f 0,24.

Хлоргидрат метилового эфира глицил-*L*-пролина. а) Раствор 0,5 *г* глицил-*L*-пролина в 5 *мл* абсолютного метанола насыщают сухим HCl при ~20° и затем 5 мин. при 0°, раствор оставляют на 12 час. и отгоняют растворитель в вакууме; насыщение повторяют вновь. Полученное масло трижды растворяют в метаноле, и растворитель отгоняют, остаток сушат при 50—60°. Получается 0,643 *г* хлоргидрата метилового эфира глицил-*L*-пролина в виде бесцветной камеди, истираемой в гигроскопичный порошок; выход 99,5%; R_f 0,386. На хроматограмме, проявленной толидином, продукт обнаруживает очень слабую примесь с R_f 0,276. Найдено: C 42,00; H 6,92%. $C_8H_{15}O_3N_2Cl$. Вычислено: C 43,3; H 6,78%.

б) 1 *г* метилового эфира карбобензокси-глицил-*L*-пролина гидрируют в присутствии палладиевого катализатора в растворе 20 *мл* метанола, содержащего 1 *мл* концентрированной HCl, отфильтровывают катализатор, упаривают в вакууме. Получено 0,64 *г* метилового эфира глицил-*L*-пролина (выход 90%), который по своей чистоте аналогичен, как указано в п. (а).

Хлоргидрат этилового эфира глицил-*L*-пролина. Хлоргидрат этилового эфира глицил-*L*-пролина получают аналогично метиловому эфиру с 95%-ным выходом в виде гигроскопичной, легко истираемой камеди

с R_f 0,335. Хроматографически обнаружена незначительная примесь с R_f 0,244. Найдено: С 45,0; Н 7,0%. $C_9H_{17}N_2O_3Cl$. Вычислено: С 45,8; Н 7,2%.

Ангидрид глицил-*L*-пролина. а) К раствору 1 *г* хлоргидрата метилового эфира глицил-*L*-пролина в 15 *мл* сухого $CHCl_3$ прибавляют 20 *мл* сухого хлороформа, насыщенного при 0° сухим NH_3 и 10 *мл* серного эфира; раствор фильтруют; фильтрат упаривают при 20° в вакууме. Получено 0,61 *г* ангидрида глицил-*L*-пролина; выход 90%; т. пл. 203—204°; $[\alpha]_D^{20}$ —217,4° (*с* 1,0 из воды). б) Аналогично получают ангидрид глицил-*L*-пролина и из хлоргидрата этилового эфира глицил-*L*-пролина с выходом 85—90%.

Карбобензокси-*L*-пролин. Карбобензокси-*L*-пролин получен по известной методике [8] с количественным выходом. Количественный выход и его чистота достигаются чистотой *L*-пролина и применением свежеперегнанного карбобензоксихлорида [т. кип. 35—38° (0,1 *мм*)]. К раствору 10 *г* *L*-пролина в 22 *мл* 4 *N* NaOH при 0° прибавляют в течение 50—60 мин. одновременно 16,3 *г* карбобензоксихлорида и 22 *мл* 4 *N* NaOH; реакционную массу экстрагируют серным эфиром (3·20 *мл*), фильтруют и подкисляют 5 *N* HCl до кислой реакции по конго-рот. С выпавшего масла сливают водную фракцию, которую экстрагируют этилацетатом (10·40 *мл*), масло и этилацетатный экстракт смешивают; раствор сушат и упаривают при 50° в вакууме. В остатке получают 23 *г* масла, которое растворяют при легком нагревании в 20 *мл* CCl_4, и растворитель упаривают в вакууме. Остаток сушат при 50—60° (0,1—1 *мм*); масло кристаллизуется с выделением тепла. Получено 21,3 *г* карбобензокси-*L*-пролина; выход 99%; т. пл. 74—75°. Полученный продукт вновь растворяют в 18 *мл* CCl_4, через несколько часов кристаллизация заканчивается. Получают 19,46 *г* продукта (выход 90,5%) с т. пл. 76—77%. Если чистота продукта недостаточна, следует осаждать его из раствора петролейным эфиром [8].

Метиловый эфир карбобензокси-*L*-пролил-глицина. К раствору 3,61 *г* карбобензокси-*L*-пролина в 10 *мл* сухого $CHCl_3$, содержащего 2,9 *мл* триэтиламина при —10÷—15°, прибавляют 1,4 *мл* этилхлорформиата; выдерживают 30 мин. при —10° и 10—15 мин. при —5÷—3°; раствор охлаждают до —10÷—15° и прибавляют охлажденный раствор 1,8 *г* хлоргидрата метилового эфира глицина в 10 *мл* сухого $CHCl_3$, содержащего 2,9 *мл* триэтиламина. Наблюдается бурное выделение CO_2. Реакционная масса перемешивается 30 мин. при —10°, 15 мин. при 0°, 1,5 часа при 20° и 10 мин. при 50°; раствор экстрагируют водой (10 *мл*·1), 1 *N* HCl (8 *мл*·1), 0,5 *N* $NaHCO_3$ (8 *мл*·2) и водой (10 *мл*·1), сушат безводным Na_2SO_4; растворитель отгоняют в вакууме и получают 4,3 *г* метилового эфира карбобензокси-*L*-пролил-глицина в виде бесцветного масла; выход 96,5%; n_D^{20} 1,5343. Найдено: С 59,52; Н 6,33; N 8,18%. $C_{16}H_{20}N_2O_5$. Вычислено: С 60,00; Н 6,25; N 8,75%.

Этиловый эфир карбобензокси-*L*-пролил-глицина. Этиловый эфир карбобензокси-*L*-пролил-глицина получен с выходом 93% аналогично его метиловому эфиру, в виде светлого масла; n_D^{20}1,5280. Найдено: С 60,5; Н 6,4; $—OC_2H_5$ 12,9%. $C_{17}H_{22}O_5N_2$. Вычислено: С 61,1; Н 6,6; $—OC_2H_5$ 13,5%.

Карбобензокси-*L*-пролил-глицин. К раствору 6,43 *г* метилового эфира карбобензокси-*L*-пролил-глицина в 25 *мл* диоксана прибавляют 20 *мл* 1 *N* NaOH, фильтруют и, спустя 20 мин. после прибавления NaOH, подкисляют 5 *N* HCl до кислой реакции по конго-рот. Выпавшее масло экстрагируют этилацетатом (200—250 *мл*), раствор сушат безводным Na_2SO_4 и упаривают в вакууме; получают 6,1 *г* масла, растворяют в 20 *мл* $CHCl_3$ и экстрагируют 10%-ным водным $KHCO_3$; водный экстракт подкисляют 5 *N* HCl до кислой реакции по конго-рот; выпавшее масло

экстрагируют этилацетатом (200 *мл*); экстракт сушат безводным Na_2SO_4 и упаривают в вакууме. Выделяют 5,35 *г* карбобензокси-*L*-пролил-глицина в виде истирающейся в порошок камеди, которая никак не поддавалась кристаллизации. Найдено: С 58,03; Н 6,05; N 9,15%. $C_{15}H_{18}O_5N_2$. Вычислено: С 58,80; Н 5,90; N 9,16%. При омылении с одинаковым успехом можно применить и 0,1 *N* NaOH, соответственно увеличив ее объем с 20 до 200 *мл*. Омыление 1 *N* NaOH в вышеуказанных условиях в течение часа как этилового, так и метилового эфира карбобензокси-*L*-пролил-глицина приводит к распаду пептидной связи. При гидрировании продукта омыления выделяют лишь 30% *L*-пролил-глицина (фиг. 2).

***L*-пролил-глицин.** К раствору 3,51 *г* карбобензокси-*L*-пролил-глицина в 60 *мл* метанола прибавляют 60 *мл* с 2 *мл* ледяной уксусной кислоты и гидрируют над 1 *г* Pd. После поглощения расчетного количества H_2 (CO_2 поглощается NaOH), на что требуется 20—40 мин., раствор отфильтровывают и упаривают в вакууме. Получают 1,96 *г* кристаллического *L*-пролил-глицина в виде моногидрата (выход 90,5%); т. пл. 236° (с разложением). Кристаллизуются из системы вода — метанол в виде игл; $[\alpha]^{17}_D$ — 19,8° (*с* 4,0 в воде). Найдено: С 43,80; Н 7,32; N 14,76%. $C_7H_{12}O_3N_2 \cdot H_2O$. Вычислено: С 44,21; Н 7,37; N 14,74%. Вещество на хроматограмме окрашивается изатином в синий цвет.

Активирование палладиевого катализатора. 2 *г* каталитического Pd, полученного по обычной методике, суспендируются 10—15 мин. в 250 *мл* дистиллированной воды, содержащей 1—0,5 *мл* концентрированной HCl, отфильтровывают и промывают 25—50 *мл* воды, слегка отсасывают на фильтре и непосредственно после этого употребляют для гидрирования (фиг. 1).

Хлоргидрат метилового эфира *L*-пролилглицина. а) Раствор 0,71 *г* *L*-пролил-глицина в 7 *мл* CH_3OH насыщают сухим HCl 10 мин. при 0° и 10 мин. при 20°; оставляют на 12 час.; растворитель отгоняют, и насыщение HCl повторяют вновь и оставляют на 12 час. при 20°; наблюдается кристаллизация хлоргидрата метилового эфира глицина. На хроматограмме продукт обнаруживает два пятна: основное, соответствующее хлоргидрату метилового эфира *L*-пролил-глицина с R_f 0,34, и примесь, соответствующая хлоргидрату метилового эфира глицина с R_f 0,23. б) 2 *г* карбобензокси-*L*-пролил-глицина в 40 *мл* метанола, содержащего 1 *мл* 34%-ного HCl, гидрируют на 1 *г* Pd, до поглощения расчетного количества H_2; катализатор отфильтровывают, растворитель отгоняют при 10° в вакууме; выделяют 1,2 *г* хлоргидрата метилового эфира *L*-пролил-глицина в виде светло-желтого масла. Хроматографически идентифицирован как хлоргидрат метилового эфира *L*-пролил-глицина (R_f 0,34) с небольшой примесью хлоргидрата метилового эфира глицина с R_f 0,22.

Хлоргидрат этилового эфира *L*-пролил-глицина. Хлоргидрат этилового эфира *L*-пролил-глицина получен подобно хлоргидрату метилового эфира как методом (а), так и методом (б) с примесью хлоргидрата этилового эфира глицина.

Метиловый эфир *L*-пролил-глицина. а) 9,95 *г* метилового эфира карбобензокси-*L*-пролилглицина гидрируют над палладиевым катализатором, активированным HCl, в растворе 100 *мл* метанола (CO_2 поглощается NaOH). Через 30—40 мин. поглощение расчетного количества H_2 заканчивается; раствор отфильтровывают и растворитель отгоняют в вакууме при 5° в течение 1—1,5 часа; полученное масло сушат 10—15 мин. при 20° (0,1 *мм*). Получают 5,73 *г* метилового эфира *L*-пролил-глицина в виде подвижного, бесцветного масла, хроматографически не содержащего примесей, т. кип. 108—110° ($2,4 \cdot 10^{-5}$); n^{17}_D 1,4946; R_f 0,41. Найдено: С 50,99; Н 7,56; N 15,01%. $C_8H_{14}N_2O_3$. Вычислено: С 51,60; Н 7,58; N 15,05%.

б) При гидрировании метилового эфира карбобензокси-l-пролил-глицина обычным Pd-катализатором в присутствии ледяной уксусной кислоты также получается с хорошим выходом метиловый эфир l-пролил-глицина, однако в этом случае требуется перегонка продукта, которая понижает выход до 30% за счет циклизации эфира.

Этиловый эфир *L*-пролил-глицина. Этиловый эфир *L*-пролил-глицина получен с количественным выходом аналогично метиловому эфиру, исходя из этилового эфира карбобензокси-*L*-пролил-глицина; т. кип. 126—130° (0,02 *мм*); n_D^{21} 1,4868; R_f 0,575. Найдено: C 54,57; H 8,12; N 14,00%. $C_9H_{16}N_2O_3$. Вычислено: C 54,3; H 8,04; N 14,05%.

Омыление метилового эфира карбобензокси-*L*-пролил-глицил-*L*-пролина. К раствору 0,18 *г* метилового эфира карбобензокси-*L*-пролил-глицил-*L*-пролина [2] в 2 *мл* диоксана прибавляют 4 *мл* 0,1 *N* NaOH; выдерживают 5 мин. при 20°, подкисляют 0,1 *N* HCl до кислой реакции по конго-рот и экстрагируют этилацетатом. Экстракт сушат безводным Na_2SO_4 и упаривают в вакууме. Получают 0,17 *г* масла, которое растворяют в 10 *мл* метанола, содержащего 10 капель воды и столько же ледяной уксусной кислоты. Раствор гидрируют над 0,2 *г* Pd; катализатор отфильтровывают, растворитель упаривают в вакууме. Выделяют 0,13 *г* твердого светло-желтого вещества, при хроматографировании которого наряду с основным продуктом, метиловым эфиром *L*-пролил-глицил-*L*-пролином, имеющим R_f 0,45, наблюдается присутствие *L*-пролил-глицил-*L*-пролина с R_f 0,34 и *L*-пролил-глицина с R_f 0,25.

ВЫВОДЫ

1. Показана большая лабильность пептидной связи у пептидов, содержащих остаток глицина и несколько остатков *L*-пролина.
2. Синтезированы метиловые эфиры дипептидов, состоящие из глицина и *L*-пролина.
3. Усовершенствована методика выделения эфиров пролилсодержащих пептидов и методика получения хлорангидрида карбобензоксиглицина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.III.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Миллионова и Н. С. Андреева, Биофизика 3, 259 (1958).
2. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и В. А. Шибнев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 736.
3. H. N. Rydon, P. W. G. Smith, J. Chem. Soc. **1956**, 3642.
4. W. A. Schroder, L. M. Kay, J. Le Gette, L. Hounen, F. C. Green, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3556 (1954).
5. T. D. Kroner, W. Tabroff, J. J. McGass, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 3356 (1955).
6. M. Bergmann, Lerwos, Scheich, Leinert L. Physiol. chem. 212, 72 (1932).
7. M. Bergmann, J. Biol. Chem. **110**, 471 (1935).
8. A. Berger, J. Kurtz, E. Katchalski, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5552 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Э. И. ФРЕНКИН, А. А. ПРОХОРОВА, Я. М. ПАУШКИН и А. В. ТОПЧИЕВ

ПОЛУЧЕНИЕ ДИБРОМФЕНИЛБОРА ПРЯМЫМ СИНТЕЗОМ

В литературе не описаны методы получения борорганических соединений путем непосредственного взаимодействия галоидных соединений с элементарным бором. Известен лишь случай прямого замещения водорода в ароматическом ядре («борирование») и образование двухлористого фенилбора, который наблюдал Паче [1], пропуская пары бензола и треххлористого бора над Pt- или Pd-асбестом при 500—600°. Дибром фенилбор был получен реакцией трехбромистого бора с дифенилртутью [2].

В настоящем сообщении описывается способ получения дибромфенилбора при взаимодействии брома и бензола с элементарным бором по реакции

$$C_6H_6 + B + 1\frac{1}{2}\,Br_2 \xrightarrow{Ni} C_6H_5BBr_2 + HBr$$

В качестве катализатора применяли никель на кизельгуре. Наряду с указанной реакцией протекает еще ряд побочных реакций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Прибор для проведения прямого синтеза состоит из реакционной кварцевой трубки длиной 600 *мм* и диаметром 22 *мм*, двухкомпонентной бюретки Баландина, приемника с холодильником и двух змеевиковых ловушек, охлаждаемых сухим льдом. Из

Таблица

Вещество	Химическая формула	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. пл. в °С	Мол. вес	
				вычислен	найден
Бензол	C_6H_6	80	—	78	77,5
Трехбромистый бор	BBr_3	90,6	—	250,58	253,1
Бромбензол	C_6H_5Br	156	—	157	155,8
Дибромфенилбор	$C_6H_5BBr_2$	89—91(14)	32—34	247	242,3
Дибромбензол	$C_6H_4Br_2$	225	87—88	236	230,6

Продолжение

Вещество	Выход в %	Вычислено в %				Найдено в %			
		C	H	B	Br	C	H	B	Br
Бензол	23,4	—	—						
Трехбромистый бор	12,5	—	—	4	96	—	—	4,8	95,2
Бромбензол	28,8	45,8	3,2	—	51	45,4	3,4	—	51,2
Дибромфенилбор	21	30	1,7	4,2	63,8	29,16	2,0	4,63	64,4
Дибромбензол	15,3	30,5	1,7	—	67,8	31,2	2,3	—	66,5

бюретки бензол и бром в молярном отношении 1 : 1 пропускались со скоростью 20 *г* в час через реакционную трубку. Реактор заполнялся хорошо перемешанной порошкообразной массой элементарного бора и никеля на кизельгуре в отношении 75 : 25%, предварительно восстановленных в токе водорода. Температура в реакторе поддерживалась 500—520°. Реакция проходила в слабом токе тщательно очищенного азота. В приемнике собиралась жидкость светло-бурого цвета, которая затем разгонялась. В результате разгонки были выделены фракции, некоторые физико-химические свойства которых указаны в таблице.

Дибромфенилбор представляет собой бесцветную жидкость с т. кип. 89—91° (14 *мм*), т. пл. 32—34°, обладающую резким запахом и дымящую на воздухе. Обнаружены следы бромистого дифенилбора.

ВЫВОДЫ

Впервые предложен способ получения дибромфенилбора при непосредственном взаимодействии элементарного бора с бромом и бензолом с выходом свыше 21%.

Институт нефтехимического синтеза
Академии наук СССР

Поступило
5.I.1960

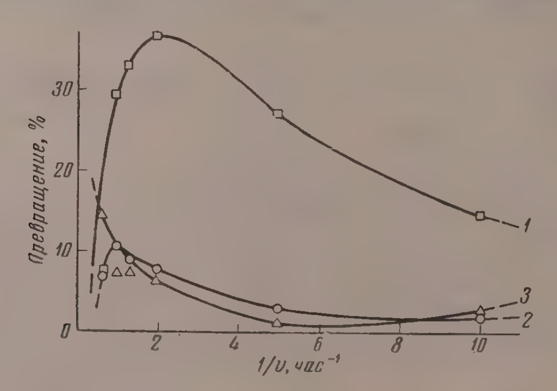
ЛИТЕРАТУРА

1. E. Pace, Atti Accad. naz. Lincei. (6), **10**, 193 (1929).
2. A. Michaelis, E. Richter, Annalen der Chemie **315**, 26 (1901).

Н. И. ШУЙКИН и В. В. АН

ДЕГИДРАТАЦИЯ ТЕТРАГИДРОПИРАНА НА $TiO_2 — Al_2O_3$

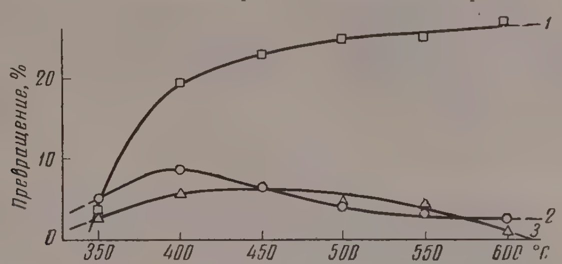
Ранее одним из нас [1] была исследована возможность получения циклопентадиена из некоторых гетероциклических соединений, содержащих в молекуле пять углеродных атомов. Было найдено, что тетрагидросильван и α-метилтиофан при 600°, давлении 30—35 *мм* и объемной скорости 1 час$^{-1}$ в контакте с TiO_2—Al_2O_3 (5 мол. %) превращаются в циклопентадиен с выходом ~ 20%. Была также исследована зависимость



Фиг. 1. Зависимость выходов пиперилена (*1*), циклопентадиена (*2*) и пентадиена-1,4 (*3*) от величины обратной объемной скорости пропускания тетрагидропирана при 600° на TiO_2—Al_2O_3

выхода циклопентадиена и пиперилена из тетрагидросильвана от объемной скорости при 600° на титано-глиноземном контакте. С наибольшим выходом циклопентадиен получался при объемной скорости, близкой к 1 час$^{-1}$, а пиперилен — при 0,2 час$^{-1}$. Показано, что образование циклопентадиена и пиперилена из тетрагидросильвана протекает как параллельно, так и последовательно. Пиперидин в контакте с тем же TiO_2 — Al_2O_3 при 600° давал только следы циклопентадиена, а в продуктах превращений α-метилпирролидина в аналогичных условиях не было найдено даже и следов этого углеводорода.

Нами были исследованы дегидратация тетрагидропирана на $TiO_2 — Al_2O_3$ (8 мол. % Al_2O_3) и зависимость выходов циклопентадиена и пентадиенов от объемной скорости и температуры (фиг. 1 и 2). Зависимость превращения тетрагидропирана в циклопентадиен и пиперилен от объемной скорости при 600° оказалась качественно такой же, как и в случае с тетрагидросильваном, однако максимальный выход циклопентадиена и пиперилена был значительно ниже: при 600° и объемной скорости 1 час$^{-1}$ он состав-



Фиг. 2. Зависимость выходов пиперилена (*1*), циклопентадиена (*2*) и пентадиена-1,4 (*3*) от температуры в превращениях тетрагидропирана на $TiO_2—Al_2O_3$ при $v=0,2$ час$^{-1}$

лял, соответственно, 10,2 и 36,6%. Заслуживает внимания то обстоятельство, что на кривой зависимости превращения тетрагидропирана от температуры (фиг. 2) максимальный выход циклопентадиена лежит в области более низких температур, а именно ~ 400°. Выход пиперилена с повышением температуры растет и при высоких температурах достигает практически постоянной величины.

Пиперилен, по-видимому, получается в результате изомеризации пентадиена-1,4, одного из продуктов дегидратации тетрагидропирана:

$$\text{(тетрагидропиран)} \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2 \rightleftarrows CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$$

Термодинамические расчеты равновесия на основании данных Килпатрика и соавторов [2] показывают, что в исследованном интервале температур (350—600°) пентадиен-1,4 может превращаться в пиперилен на 90—95%. Небольшое содержание пентадиена-1,4 в катализате свидетельствует о том, что изомеризация его в пиперилен идет со значительной скоростью.

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что наряду с изомеризацией первично образующегося пентадиена-1,4 имеют место также реакции гидрирования, полимеризации, крекинга и углеобразования. Следствием этого является наличие в катализатах до 18,5% (в опытах при 600°) пентена-1 и пентена-2, а также следов изопрена, изоамиленов, н.пентана и изопентана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходный тетрагидропиран был получен по следующей схеме

$$\text{(фуран)}{-}CHO \xrightarrow[H_2]{Ni-Al} \text{(тетрагидрофуран)}{-}CH_2OH \xrightarrow[-H_2O]{Al_2O_3} \text{(дигидропиран)} \xrightarrow[H_2]{Ni-Al} \text{(тетрагидропиран)}$$

Он обладал следующими свойствами: т. кип. 88,5° (762,5 *мм*); n_D^{20} 1,4210; d_4^{20}0,8832.

Методика проведения опытов и приготовления катализатора описаны в нашей предыдущей статье [3]. Анализ катализата проводился следующим образом. Органическая часть катализата отделялась от воды высаливанием и просушивалась над прокаленным поташом. Колориметрическим методом [4] в ней определялось содержание циклопентадиена. Далее, на колонке эффективностью 20 теоретических тарелок из катализата выделялась фракция с пределом выкипания до 45°. Эта фракция анализировалась на колонке газо-жидкостной хроматографии длиной 2,5 *м*, заполненной измельченным диатомитом с величиной частиц 0,25—0,5 меш, пропитанным трикрезилфосфатом (30% по весу). Анализ проводился при 20°, давлении водорода 0,25 *атм* и скорости 27 *мл* в минуту.

Из головной фракции, кипящей до 45°, выделялись и идентифицировались в виде тетрабромидов пентадиен-1,4 с т. пл. 86—87° и пиперилен с т. кип. 41,0—41,5° (740 *мм*);

n_D^{20} 1,4310; d_4^{20} 0,6890; тетрабромид, т. пл. 115—116°. Из этой же фракции выделялся и циклопентадиен в виде аддукта с малеиновым ангидридом, который плавился при 160—161°.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция дегидратации тетрагидропирана на $TiO_2 - Al_2O_3$ при температурах от 350 до 600°, объемных скоростях 0,1—1,5 час$^{-1}$ и пониженном давлении.
2. Основными продуктами каталитической дегидратации тетрагидропирана в этих условиях являются пиперилен (36,6%) и циклопентадиен (10,2%).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР.

Поступило
7.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Шуйкин и В. А. Тулупов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1956**, 213.
2. J. E. Kilpatrick, C. W. Beckett, E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards **42**, 225 (1949).
3. Н. И. Шуйкин и В. В. Ан, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1960**, 127.
4. Б. Н. Афанасьев, Заводск. лаборатория **14**, 1492 (1948).

Е. А. ВИКТОРОВА, Н. И. ШУЙКИН и Г. С. КОРОСТЕЛЕВА

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 2,4-ДИТРЕТИЧНОАМИЛФЕНОЛА

Синтез 2,4-дитретичноамилфенола в литературе не описан. В патентной литературе [1] есть указание на получение его действием третичноамилгалогенида на фенол в присутствии хлоридов алюминия и железа. Нами 2,4-дитретичноамилфенол получен с выходом 30% от теорет. алкилированием фенола триметилэтиленом в присутствии катионита КУ-1 *. Алкилфенолы, в том числе и 2,2-дитретичноамилфенол, находят применение в качестве антиоксидантов, а также промежуточных продуктов для синтеза инсектицидов и гербицидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катионит КУ-1 был предварительно обработан 10%-ной соляной кислотой и промыт водой до отрицательной реакции на ион хлора. Алкилирование проводилось в колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой и термометром. В колбу помещали 47 *г* (0,5 *М*) фенола, 3 *г* катионита (~ 6% от веса фенола) и смесь нагревали до 60°. Триметилэтилен [т. кип. 37—37,8° (742 *мм*); n_D^{20} 1,3878], взятый в количестве 70 *г* (1 *М*), прибавлялся по каплям к фенолу. Температура 60° поддерживалась в течение 8 час., затем она была повышена до 90°. При этой температуре смесь перемешивалась до прекращения падения капель триметилэтилена из холодильника. По окончании реакции катализатор отфильтровывался, а катализат разгонялся в вакууме.

Помимо смеси *о*- и *р*-третичноамилфенолов нами был выделен с выходом 30% от теорет. 2,4-дитретичноамилфенол с т. кип. 169—170° (22 *мм*); т. кип. 26—27°. Найдено С: 81,85; 82,12; Н 11,20; 11,25%. Вычислено: С 81,89; Н 11,19%. В литературе [1] для этого вещества приведена т. кип. 169—170° (22 *мм*) и т. пл. 27°. Из выделенного 2,4-дитретичноамилфенола была синтезирована соответствующая феноксиуксусная кислота; для этого 1,7 *г* (0,03 *М*) едкого кали растворяли в 7 *мл* абсолютного этилового спирта, прибавляли к нему 2,34 *г* (0,01 *М*) 2,4-дитретичноамилфенола и нагревали на водяной бане. К полученному феноляту прибавляли 1 *г* (0,01 *М*) хлоруксусной кислоты, растворенной в 5 *мл* абсолютного этилового спирта. Образовавшуюся феноксиуксусную кислоту выделяли подкислением соляной кислотой, а затем перекристаллизовывали ее из 20%-ного спирта; выход 30—35% от теоретического.

ВЫВОДЫ

1. Получен в чистом виде 2,4-дитретичноамилфенол каталитическим алкилированием фенола триметилэтиленом.
2. Синтезирована 2,4-дитретичноамилфеноксиуксусная кислота.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
11.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 1972599 (1934); Chem. Abstrs. 28, 6232 (1934).

* Катионит КУ-1 представляет собой сульфированную фенолформальдегидную смолу.

А. А. ЧУКСАНОВА и Н. Н. ШОРЫГИНА

О ДЕЙСТВИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ НА β-ГВАЯЦИЛОВЫЙ ЭФИР α-ВЕРАТРИЛГЛИЦЕРИНА

В предыдущем сообщении [1] нами описано поведение моделей лигнина производных 1-(3,4-диметоксифенил)пропана и 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропана при действии азотной кислоты. В настоящей работе мы продолжали изучение нитрования лигнина на модели — димере. В качестве модели был выбран β-гваяциловый эфир α-вератрилглицерина. Согласно данным Адлера [2], β-гваяциловый эфир α-вератрилглицерина следует рассматривать как близкую модель лигнина. Соединения типа β-арильных эфиров α-гваяцилглицерина при этанолизе [3], сульфитировании [4], окислении гипохлоритом [5] показали свойства, близкие свойствам лигнина. Конифериловый эфир (4-окси-3-метоксифенил)глицерина был получен Фрейденбергом при энзиматическом синтезе биохимического лигнина из кониферилового спирта [6].

β-Гваяциловый эфир α-вератрилглицерина был синтезирован нами по методу Адлера, Линдгрена и Седена [7]. Нитрование β-гваяцилового эфира α-вератрилглицерина (1 *M*) проводилось в среде CCl_4 азотной кислотой (6 *M*) при температуре 5—6°. Продукты реакции разделялись на силикагеле. В результате было получено динитропроизводное β-гваяцилового эфира α-вератрилглицерина состава $C_{18}H_{20}N_2O_{10}$; мол. вес 437 (криоскопически, в бензоле); т. пл. 67°. Найдено: OH 8,00; NO_2 21,50%; $C_{18}H_{20}N_2O_{10}$. Вычислено: OH 8,02; NO_2 21,7%.

При окислении этого нитросоединения $KMnO_4$ в слабощелочной среде получена 6-нитровератровая кислота. Следовательно, при нитровании β-гваяцилового эфира α-вератрилглицерина в каждое ядро, очевидно, вступает одна нитрогруппа. Продукты нитрования лигнина Вильштеттера, полученные в аналогичных условиях, содержат ~4% неэфирного азота, т. е. на каждую структурную единицу приходится несколько меньше одной нитрогруппы. Боковая глицериновая цепь модели при действии азотной кислоты в указанных условиях не изменяется. При нитровании мономеров наблюдалось, что спиртовая группа у 1-(3,4-диметоксифенил)пропанола-2 наиболее уязвима к окисляющему действию азотной кислоты по сравнению с группами OH у 1-(3,4-диметоксифенил)пропанолов 1 и 3. Можно полагать, что этерификация группы OH в β-положении к ядру предохраняет ее от окисления.

Несмотря на наличие у β-гваяцилового эфира α-вератрилглицерина спиртовой группы в α-положении к ядру, обработка димера азотной кислотой не приводит к образованию полимеров, как это наблюдалось при нитровании мономерных моделей лигнина (гваяцил и вератрил пропанолы-1). Можно думать, что и при нитровании лигнина конденсация за счет спиртовой группы в положении α к ароматическому ядру не имеет места.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

β-Гваяциловый эфир α-вератрилглицерина был получен по методу Адлера, Линдгрена, Седена по следующей схеме:

Вератрол → ацетовератрон → ω-бром-3, 4-диметоксиацетофенон → ω-(2-метоксифенокси)ацетовератрон → α-(2-метоксифенокси)-β-оксипропиовератрон → β-гваяциловый эфир α-вератрилглицерина.

Ацетовератрон получен конденсацией вератрола с хлористым ацетилом в присутствии $AlCl_3$ [8]; т. кип. 158° (10 *мм*).

ω-Бром-3,4-диметоксиацетофенон получен бромированием ацетовератрона (31 *г*) в среде хлороформа при комнатной температуре [9]. Выход 18 *г*; т. пл. 81° (из хлороформа + эфир).

ω-(2-Метоксифенокси)ацетовератрон — синтезирован путем конденсации ω-бром-3,4-диметоксиацетофенона (19 *г*) с гваяколом в среде сухого ацетона в присутствии K_2CO_3. Выход 16 *г*; т. пл. 92° (из метилового спирта).

α-(2-Метоксифенокси)-β-оксипропиовератрон получен при нагревании ω-(2-метоксифенокси)ацетовератрона (16 *г*) с формалином (40%) в среде этилового спирта в присутствии K_2CO_3 при 35° в течение 1 часа. Выход 10,57 *г*; т. пл. 116° (из метилового спирта).

β-Гваяциловый эфир α-вератрилглицерина получен восстановлением α-(2-метоксифенокси)-β-оксипропиовератрона (3 *г*) боргидридом натрия в спиртовой среде. Выход 2,6 *г*. Бесцветный густой сироп, после высушивания в высоком вакууме превращался в стекловидную массу. Найдено: C 64,70; H 6,61; OH 9,90%. $C_{18}H_{22}O_6$. Вычислено: C 64,40; H 6,59; OH 10,2%.

Нитрование β-гваяцилового эфира α-вератрилглицерина. 3 *г* вещества смешивались с 100 *мл* CCl_4. К охлажденной до 6° смеси при размешивании прибавлялась в течение 30 мин. азотная кислота (уд. вес 1,52) 2,23 *мл* в 50 *мл* CCl_4. На стенках колбы образовалась смолка, которая была отделена от раствора CCl_4. Смолка растворялась в хлороформе, и раствор пропускался через колонку с силикагелем [10]. Раствор продукта реакции в CCl_4 также пропускался через тот же адсорбент. Адсорбенты промы-

вались эфиром, а затем спиртом. Из эфирных элюатов после упаривания под вакуумом получено порошкообразное вещество желтого цвета; выход — 2 *г*. Продукт был растворен в большом количестве эфира, по мере удаления которого вещество выпадало в виде корки, осаждавшейся на стенках колбочки. Выпавший осадок был отжат на воронке Бюхнера. Операция такой очистки повторялась дважды. Вещество сушилось в высоком вакууме. Полученный таким образом β-нитрогваяциловый эфир α-6-нитровератрилглицерина плавился при 67°. Найдено: C 51,80; H 4,90; N 6,5 (по Дюма); OH 8,00; NO_2 21,5% (методом восстановления с последующим диазотированием). $C_{18}H_{20}N_2O_{10}$. Вычислено: C 50,94; H 4,72; N 6,60; OH 8,02; NO_2 21,70%.

Содержание гидроксильных групп определялось по способу Верлея. Навеска исследуемого вещества нагревалась с раствором уксусного ангидрида в пиридине в течение 1 часа 30 мин.

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие азотной кислоты на модельное соединение лигнина — β-гваяциловый эфир α-вератрилглицерина.
2. При нитровании β-гваяцилового эфира α-вератрилглицерина азотной кислотой в среде CCl_4 получен β-нитрогваяциловый эфир α-6-нитро-веротрилглицерина [1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)-1-окси-2(нитро-2-метоксифенокси)пропанол-3].
3. Боковая глицериновая цепь димера при нитровании в описанных условиях не изменяется.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
11.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Чуксанова, Л. Л. Сергеева и Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 2219.
2. E. Adler, Industr. and Engng. Chem. **49**, 1377 (1957).
3. E. Adler, B. O. Lindgren, U. Sacden, Svensk. papperstidn. **55**, 245 (1952); E. Adler, S. Illner, Svensk. papperstidn. **57**, 78 (1954); E. Adler, J. M. Papper, E. Eriksoo, Industr. and. Engng. Chem. **49**, 1391 (1957).
4. B. O. Lindgren, Acta Chem. Scand. 5, 603 (1951); E. Adler, S. Illner, Svensk. papperstidn. **55**, 238 (1952); **57**, 78 (1954).
5. H. Richtzenhain, B. Alfredsson, Acta chem. scand. **8**, 1519 (1954); **10**, 719 (1956).
6. K. Freudenberg, Angew. Chem. **68**, 508 (1956).
7. E. Adler, B. O. Lindgren, U. Sacden, Swensk papperstidn. **55**, 245 (1952).
8. C. Mannich, Archiv der Pharmazie **248**, 137 (1910).
9. C. Mannich, F. L. Friedrich, Ber. **44**, 1549 (1911).
10. В. Л. Кретович, Т. В. Дроздова и И. С. Петрова, Докл. АН СССР **80**, 409 (1951).

В. Ф. КУЧЕРОВ, Б. Г. КОВАЛЕВ, И. И. НАЗАРОВА и Л. А. ЯНОВСКАЯ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВИТТИГА ДЛЯ СИНТЕЗА α, β-НЕПРЕДЕЛЬНЫХ И ПОЛИЕНОВЫХ КИСЛОТ

В 1955 г. Виттиг и Хааг [1] показали, что при кипячении этилового эфира бромуксусной кислоты с бензольным раствором трифенилфосфина образуется фосфониевая соль, которая при обработке спиртовым раствором алкоголята натрия легко превращается в карбэтоксиметилентрифенилфосфоран (I). Оказалось, что этот фосфоран способен реагировать аналогично простейшему метилентрифенилфосфорану [2] и при взаимодействии с бензальдегидом с выходом до 77% дает этиловый эфир коричной кислоты. Недавно Ислер с сотрудниками [3, 4] усовершенствовали методику получения карбэтоксиметилентрифенилфосфорана и успешно использовали его для синтеза некоторых каротиноидных кислот.

С целью синтеза разнообразных полиеновых кислот мы систематически изучили взаимодействие карбэтоксиметилентрифенилфосфорана (I) с различными альдегидами и установили, что он легко реагирует с предельными, непредельными, ароматическими и гетероциклическими альдегидами, образуя с хорошими выходами этиловые эфиры соответствующих α, β-непредельных кислот.

$$RCHO + \underset{(I)}{(C_6H_5)_3P{=}CHCOOC_2H_5} \longrightarrow RCH{=}CHCOOC_2H_5 + (C_6H_5)_3PO$$

$$CH_3(CH{=}CH)_nCHO \longrightarrow CH_3(CH{=}CH)_{n+1}COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3\,(CH{=}CH)_{n+1}COOH$$

Особенно хорошие результаты были получены для полиеналей, для которых выходы образующихся при этом эфиров полиеновых кислот превышают 80%; омыление их водно-метанольным раствором едкого натра [5] позволяет с хорошими выходами получать ранее труднодоступные полиеновые кислоты.

В таблице приведены выходы и физические константы полученных нами α, β-непредельных эфиров и некоторых отвечающих им кислот.

Таблица

Эфиры α, β-непредельных кислот	Выход в %	Константы эфиров	Примечание	Литературные ссылки
$C_2H_5CH{=}CHCOOC_2H_5$	48,5	54,5—55°(17 *мм*) n_D^{21} 1,4310	—	6
$C_2H_5OCH_2CH_2CH{=}CHCOOC_2H_5$ (III)	50	73—76°(7 *мм*); n_D^{19} 1,4427	Найдено: С 62,89,62,56; Н 9,09; 9,36%. $C_9H_{16}O_3$ Вычислено: С 62,72; 9,36%	—
$C_6H_5CH{=}CHCOOC_2H_5$ (IV)	100	138—140°(10 *мм*) n_D^{20} 1,5591	Коричная кислота 80%, т. пл. 134—134,5°	6
$C_6H_5(CH{=}CH)_2COOC_2H_5$ (V)	70,5	149—151°(1 *мм*) n_D^{20} 1,5201	4-Фенилбутадиенкарбоновая кислота 80,7%, т. пл. 166—167°	6
(фурил)$-CH{=}CHCOOC_2H_5$ (VI)	50,6	100°(6 *мм*) n_D^{17} 1,5438	-Фурилакриловая кислота 54, т. пл. 139,5—141,5°	6
$(CH_3)_2C{=}CH(CH_2)_2C(CH_3){=}CH{-}CH{=}CHCOOC_2H_5$ (VII)	67,5	152—155°(14 *мм*) n_D^{20} 1,5292	—	7
$CH_2{=}CHCH{=}CHCOOC_2H_5$ (VIII)	34,1	60—61°(19 *мм*) n_D^{21} 1,4819	Бутадиен-1,3-карбоновая кислота, т. пл. 72°	8
$CH_3(CH{=}CH)_2COOC_2H_5$ (IX)	80,3	71—72°(8 *мм*) n_D^{21} 1,4940	Сорбиновая кислота 81%, т. пл. 131—133°, аддукт с малеиновым ангидридом, т. пл. 113—115°	6
$CH_3(CH{=}CH)_3COOC_2H_5$ (X)	87	61—63°(0,3 *мм*) т. пл. 39—40°	Октатриен-2,4,6-карбоновая кислота 89%, т. пл. 187—191°	9
$CH_3(CH{=}CH)_4COOC_2H_5$ (XI)	82	т. пл. 93—93,5°	Найдено: С 74,76; 75,05; Н 8,06; 8,23%. $C_{10}H_{12}O_2$. Вычислено: С 74,97; Н 8,39%	10
$CH_3(CH{=}CH)_5COOC_2H_5$ (XII)	88	т. пл. 135—136°	Додекапентаен-2,4,6,8-карбоновая кислота, 79%, т.пл. 244—246°	10
$CH_3CHBrCH{=}CHCOOC_2H_5$	64,7	74—75°(4 *мм*) n_D^{20} 1,4876	Найдено: Br 37,82%. $C_7H_{11}O_2Br$. Вычислено: Br 38,64%	

По простоте выполнения, универсальности, выходам и чистоте образующихся продуктов реакция Виттига в большинстве случаев превосходит известные способы получения эфиров α, β-непредельных кислот (малоновый синтез, конденсация с ацетоуксусным эфиром, реакция Реформатского и др.) и благодаря этому является несомненно наиболее общим и удобным методом синтеза как самих эфиров, так и отвечающих им полиеновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этиловый эфир 4-фенилбутадиен-1,3-карбоновой кислоты (V). Раствор 16,06 *г* (0,046 *М*) карбэтоксиметилентрифенилфосфорана (I) и 2,64 *г* (0,02 *М*) коричного альдегида в 200 *мл* бензола кипятили в атмосфере азота в течение 6 час. Бензол отогнали в вакууме, осадок обработали петролейным эфиром, отфильтровали нерастворившуюся

окись трифенилфосфоина, растворитель отогнали и остаток перегнали в вакууме. Получено 2,85 *г* эфира (V).

По аналогичной методике получены все остальные эфиры, приведенные в таблице, за исключением эфира (XIII). В случае кристаллических эфиров (X), (XI) и (XII) необходима тщательная их экстракция теплым гексаном с последующей кристаллизацией из этилацетата. Этиловый эфир β(α′-бромэтил)-акриловой кислоты (XIII). К охлажденному льдом раствору 12 *г* карбэтоксиметилентрифенилфосфорана в 200 *мл* толуола добавили по каплям 4,5 *г* α-бромпропионового альдегида. Смесь оставили на 2,5 дня при комнатной температуре. После удаления растворителя в вакууме обработали как описано выше. При разгонке получили 4,3 *г* эфира (XIII).

Декатетраен-2,4,6,8-карбоновая кислота. Смесь 3,4 *г* этилового эфира додекатетраен-2,4,6,8-карбоновой кислоты в 10 *мл* метанола и раствора 1,2 *г* едкого натра в 14 *мл* воды кипятили 10 мин., подкислили 10%-ной соляной кислотой. Осадок отфильтровали, промыли водой, высушили. Получили 2,5 *г* кислоты с т. пл. 219—224°, после однократной кристаллизации из гексана т. пл. 226—227° (9).

Так же получены все остальные кислоты, приведенные в таблице.

ВЫВОДЫ

Реакция карбэтоксиметилентрифенилфосфорана с различными альдегидами является общим методом синтеза эфиров α, β-непредельных и полиеновых кислот.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Wittig, W. Haag, Ber. 88, 1654 (1955).
2. G. Wittig, U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).
3. O. Isler, H. Guttman, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser, P. Zeller, Helv. chim. acta **40**, 1242 (1957).
4. O. Isler, W. Guex, R. Rüegg, G. Ryser, G. Saucy, U. Schwieter, M. Walter, A. Winterstein, Helv. chim. acta **42**, 864 (1959).
5. F. G. Fischer, K. Löwenberg, Liebigs Ann. Chem. **494**, 264 (1932).
6. Словарь органических соединений, ИЛ, М., 1949.
7. A. Verley, Bull. Soc. chim. France (3) **21**, 417 (1899); L. Tetry, Bull. Soc. chim. France (3) **27**, 602 (1902).
8. E. P. Kohler, F. R. Rutler, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 1036 (1926).
9. R. Kuhn, W. Hofer, Ber. **63**, 2164 (1930).
10. R. Kuhn, W. Badstübner, Ch. Grundmann, Ber. **69**, 98 (1936).

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, А. В. БОГДАНОВА и Г. И. ПЛОТНИКОВА

О ДИЕНОВОМ СИНТЕЗЕ 1,4-ДИТИОЭТИЛБУТАДИЕНА-1,3 С ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОМ

Синтезы на основе диацетилена и меркаптанов дали возможность получать интересные по своей реакционной способности 1,4-дитиоалкил(арил)бутадиены-1,3 и 1-тиоалкил(арил)-4-алкоксибутадиены-1,3 [1—5] общих формул RS—CH=CH—CH=CH—SR′ и RO—CH=CH—CH=CH—SR. Из числа изученных свойств синтезированных соединений были описаны: их способность при окислении переходить в соответствующие сульфоны [5], разлагаться водным и спиртовым раствором сулемы [1], способность участвовать в диеновом синтезе с малеиновым ангидридом [1, 3], а также их инфракрасные спектры [4]. Введение в диеновый синтез с малеиновым ангидридом дитиоалкил(арил)-бутадиенов и смешанных тиоэфиров бутадиена подтверждает наличие в них диеновой структуры.

Известно [6], что простые виниловые эфиры и тиовиниловые эфиры могут участвовать в диеновом синтезе как диенофилы. Это обстоятельство побудило нас попытаться вовлечь в эту реакцию в качестве диенофильных компонентов полученные нами 1,4-замещенные бутадиены-1,3. Из диенов для этой реакции был выбран циклопентадиен как наиболее активный, а из замещенных бутадиенов — 1,4-дитиоэтилбутадиен-1,3. В опытах варьировались соотношения исходных веществ и продолжительность реакции.

Диеновый синтез 1,4-дитиоэтилбутадиена-1,3 с циклопентадиеном протекает ступенчато и сопровождается образованием аддуктов, содержащих различное количество молекул циклопентадиена на одну молекулу дитиоэтилбутадиена. Соотношение аддуктов зависит от соотношения исходных веществ и продолжительности нагревания. Взаимодействие протекает по схеме.

$RS{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}SR \rightarrow$ (I) $\rightarrow$ (II) $\rightarrow$ (III)

В отличие от диенового синтеза с малеиновым ангидридом, 1,4-дитиоэтилбутадиен-1,3 с циклопентадиеном образует аддукты, от которых не отщепляются тиоэтильные группы, что, как известно, приводило бы к ароматизации цикла [1; 3] и свидетельствовало бы о том, что в качестве диенофила участвует циклопентадиен, а не наш диен. Из реакционной смеси было выделено три аддукта. Аддукт [I], состоящий из одной молекулы циклопентадиена и одной молекулы изучаемого диена, гладко реагировал со спиртовым раствором сулемы с количественным образованием этилмеркаптомеркурхлорида и HCl, легко титрующегося 0,1 *N* NaOH

$$(I)\;[-SC_2H_5,\ -CH{=}CH{-}SC_2H_5] + HgCl_2 + C_2H_5OH \rightarrow HgCl{\cdot}SC_2H_5\downarrow + HCl + [\,-SC_2H_5,\ -CH{=}CH{-}OC_2H_5\,]$$

Это свидетельствует о наличии в аддукте (I) винилтиоэтильной группы и позволяет приписать ему строение 2-тиоэтил-3-винилтиоэтилбицикло-(2,1,2)-гептена-5. В составе аддукта (II) на одну молекулу взятого дитиоэтилбутадиена приходятся две молекулы циклопентадиена; он не давал характерной реакции со спиртовым раствором сулемы, поэтому его можно принять за бис-[2-тиоэтил-бицикло(2,1,2)-гептен-5]. Аддукт (III) тоже не реагирует со спиртовым раствором сулемы и по составу и константам соответствует [1,4,5,8-диэндометилен-2-тиоэтил-3-(2′-тиоэтил)-бицикло-(2′,1′,2′)-гептен-5′] 2,3,4,-4а,5,8,8а-октагидронафталина. Необходимо отметить, что выделение аналитически чистых препаратов представляло большие трудности вследствие образования полимеров циклопентадиена, хорошо растворяющихся в аддуктах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие 1,4-дитиоэтилбутадиена-1,3 с циклопентадиеном. 15 *г* (0,086 *М*) 1,4-дитиоэтилбутадиена-1,3 и 5,7 *г* (0,086 *М*) свежеперегнанного мономера циклопентадиена нагревались в запаянной ампуле при температуре сплава Вуда 170—180° в течение 15 час. Содержимое ампулы после удаления полимера циклопентадиена разгонялось. При разгонке было получено:

Фр. I, т. кип. 70—77° ($2 \cdot 10^{-2}$ *мм*); 8,8 *г*; фр. II, т. кип. 82—115° ($2 \cdot 10^{-2}$ *мм*); 2,2 *г*; фр. III, т. кип. 20—180—190° ($2 \cdot 10^{-2}$ *мм*); 4,1 *г*; остаток 0,7 *г*.

Фр. I состояла из исходного 1,4-дитиоэтилбутадиена-1,3. Из фракции II после двукратной перегонки и удаления следов полимера циклопентадиена был выделен аддукт (I) (с выходом 25,8% от теорет. на вошедший в реакцию 1,4-дитиоэтилбутадиен-1,3; т. кип. 149—150° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5613; d_4^{20} 1,0677; найдено *MR* 72,96; вычислено для $C_{13}H_{20}S_2$ 2 ⊨ *MR* 72,84), оказавшийся 2-тиоэтил-3-винилтиоэтилбицикло-(2,1,2)-гептеном-5. Найдено: C 64,83; 64,80; H 8,28; 8,20; S 25,90; 25,65%. Вычислено: C 64,94; H 8,38; S 26,65%. Из фракции III неоднократным фракционированием был выделен аддукт (II) (т. кип. 127—128° ($9 \cdot 10^{-4}$ *мм*); n_D^{20} 1,5709; d_4^{20} 1,0774; найдено *MR* 93,45; вычислено для $C_{18}H_{26}S_2$ 2 ⊨ *MR* 91,53), представляющий собой бис-(2 тиоэтилбицикло-2,1,2-гептен-5); выход 25,0% от теорет. на вошедший в реакцию 1,4-дитиоэтилбутадиен-1,3. Найдено: C 71,01; 70,93; H 8,36; 8,24%. Вычислено: C 70,53; H 8,55%.

Таблица

Исходные молярные отношения дитиоэтилбутадиена и циклопентадиена	Продолжительность нагревания в часах	Выход аддуктов в % от теорет.		
		I	II	III
1:1	15	25,8	25,0	28,3
1:1	10	14,5	20,0	21,8
1:2	10	19,4	31,2	13,2
2:1	18	26,1	21,5	32,3

Из фракции III был выделен аддукт (III) с т. кип. 192—193° (1,2 *мм*); n_D^{20} 1,5813; d_4^{20} 1,0999; найдено *MR* 112,95; вычислено для $C_{23}H_{32}S_2$ 2 ⊨ *MR* 110, 22. Выход 28,3% от теорет. Найдено: C 73,88; 74,12; H 8,78; 8,41%; вычислено: C 74,14; H 8,65%.

Из фракции II—III был выделен аморфный белый полимер циклопентадиена с т. пл. 179—180°. Найдено: С 90,22; 90,25; Н 9,26; 9,24%. C_5H_6. Вычислено: С 90,85; Н 9,14%.

Результаты опытов взаимодействия 1,4-дитиоэтилбутадиена-1,3 с циклопентадиеном в разных условиях приведены в таблице. В опытах при соотношении дитиоэтилбутадиена-1,3 к циклопентадиену $\geqslant 1:1$ получалось повышенное количество высококипящего остатка, свидетельствовавшего об образовании продуктов с повышенным содержанием молекул циклопентадиена в молекуле аддукта.

Титрование аддукта (I) спиртовым раствором сулемы. 0,21 *г* аддукта (I) было смешано с 0,46 *г* сулемы в 2,5 *мл* спирта. Сразу же выпал белый аморфный осадок этилмеркаптомеркурхлорида. После фильтрования, промывки горячим спиртом и высушивания вес его составлял 0,25 *г* (96,5% от теорет). Продукт не плавился при 250°. Фильтрат был оттитрован в присутствии метилоранжа 8,9 *мл* 0,1 *N* NaOH, что соответствует содержанию аддукта (I) 96,1%.

0,15 *г* аддукта (I) было смешано с 0,33 *г* сулемы в 1,6 *мл* спирта. Выделено 0,18 *г* этилмеркаптомеркурхлорида (98,0% от теорет.). Фильтрат оттитрован 1,75 *мл* 0,1 *N* NaOH, что соответствует содержанию аддукта (I) 95,4%.

ВЫВОДЫ

1. Изучены условия диенового синтеза 1,4-дитиоэтилбутадиена-1,3 с циклопентадиеном. Эта реакция протекает ступенчато и приводит к образованию аддуктов, содержащих различное количество молекул циклопентадиена на молекулу дитиоэтилбутадиена.
2. Выделены и охарактеризованы три аддукта, содержащие две тиоэтильных группы и соответственно одно, два или три эндометиленбициклогептеновых кольца.

Синтезированные на основе диацетилена 1,4-дитиоалкил (арил) бутадиены-1,3, проявляя себя в реакции с малеиновым ангидридом типичными диенами, обнаруживают свойства диенофилов в диеновом синтезе с циклопентадиеном.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
19.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова, Докл. АН СССР **120**, 301 (1958).
2. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова, Автор. свид. № 117495, 29.IV.1958.
3. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова, Докл. АН СССР **124**, 107 (1959).
4. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова, Г. И. Плотникова и Н. С. Андреев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, 1279.
5. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 1505.
6. М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Т. М. Ушакова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1957**, 1245.

И. Л. КНУНЯНЦ и Ю. А. ЧЕБУРКОВ

НЕКОТОРЫЕ α-АМИНОКИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТРИФТОРМЕТИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

α-Аминокислоты, содержащие трифторметильные группы, изучены очень мало, хотя небольшое различие в величине метильной и трифторметильной групп возможно не является препятствием к тому, что фтораминокислоты могут до некоторой степени замещать обычные аминокислоты в различных процессах, происходящих в живом организме. Кроме того, соединения с трифторметильной группой мало токсичны, в отличие от моно- и дифторметильных производных. Однако исследования биологической активности α-аминокислот, содержащих фтор, исчерпываются пока единственной работой Вольборского с сотрудниками, опубликованной в 1955 г. Ими были синтезированы 5,5,5-трифторнорвалин; 6,6,6-трифторнорлейцин; 6,6,6-трифтор-5-метилнорлейцин и испытано действие этих аминокислот на рост некоторых видов бактерий [1]. Нами ранее было показано, что эфиры α-аминокислот, содержащие трифторметильные группы, с хорошим выходом получаются при присоединении аммиака и аминов к эфиру β-β-дитрифторметилакриловой кислоты [2]. В настоящей работе изучено присоединение к этому эфиру этаноламина и диэтаноламина.

Этаноламин в мягких условиях присоединяется к этиловому эфиру β,β-дитрифторметилакриловой кислоты с образованием этилового эфира N-(β-оксиэтил)гексафторвалина (I)

$$\begin{matrix}CF_3\\CF_3\end{matrix}\!\!>\!C{=}CH{-}COOC_2H_5 + H_2N{-}CH_2CH_2{-}OH \longrightarrow \begin{matrix}CF_3\\CF_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}\underset{\displaystyle NH{-}CH_2{-}CH_2OH}{CH}{-}COOC_2H_5 \quad (I)$$

Этаноламин реагирует только амино-, а не окси-группой, хотя спирты, особенно в щелочной среде, также легко присоединяются к фторолефинам. Строение продукта присоединения было доказано получением его же при встречном синтезе из эфира гексафторвалина и окиси этилена

$$\begin{matrix}CF_3\\CF_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}\underset{\displaystyle NH_2}{CH}{-}COOC_2H_5 + \underset{\diagdown O \diagup}{CH_2{-}CH_2} \longrightarrow (I)$$

Реакция легко осуществляется при комнатной температуре в 50%-ной уксусной кислоте. Полученный эфир N-(β-оксиэтил)гексафторвалина пир обработке хлористым тионилом гладко превращается в эфир N-(β-хлорэтил)гексафторвалина (II), который при омылении соляной кислотой дает растворимый в воде N-(β-хлорэтил)гексафторвалин (III)

$$\begin{matrix}CF_3\\CF_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}\underset{\displaystyle NH{-}CH_2{-}CH_2{-}OH}{CH}{-}COOC_2H_5 \xrightarrow{SOCl_2} \begin{matrix}CF_3\\CF_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}\underset{\displaystyle NH{-}CH_2CH_2{-}Cl}{CH}{-}COOC_2H_5 \;(II) \xrightarrow{H_2O}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}CF_3\\CF_3\end{matrix}\!\!>\!CH{-}\underset{\displaystyle NH{-}CH_2{-}CH_2Cl}{CH}{-}COOH \quad (III)$$

Подобные реакции не удалось осуществить с диэтаноламином. В то время, как этаноламин реагирует с непредельным эфиром при —70°, диэтаноламин не реагирует с ним даже при нагревании до 150° в запаянной ампуле. С другой стороны, при оксиэтилировании гексафторвалина в реакцию вовлекается только одна молекула окиси этилена. Ни нагревание, ни смена растворителя не способствуют внедрению второй оксиэтильной группы. N-(β-эксиэтил)гексафторвалин с окисью этилена вообще не реагирует. Наиболее вероятной причиной невозможности присоединения диэтаноламина к эфиру β,β-дитрифторметилакриловой кислоты, по-видимому являются пространственные препятствия, оказываемые карбалкоксильной группой вступлению (ди-β-оксиэтил)-аминогруппы в α-положение.

В настоящее время испытывается биологическая активность как самого гексафторвалина, так и его окси- и хлорэтильного производного.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Этиловый эфир N-(β-оксиэтил) гексафторвалина (I). Смесь 26,2 *г* (0,103 *М*) этилового эфира гексафторвалина, 100 *мл* 60%-ной уксусной кислоты и 9,5 *г* (0,216 *М*) окиси этилена оставлялась на 48 час. при комнатной температуре. Затем раствор нейтрализовался сухой содой, выпавшее масло отделялось, водный слой экстрагировался эфиром. После высушивания и отгонки растворителя остаток перегонялся в вакууме. Получено 6 *г* исходного эфира [т. кип. 79—82° (21 *мм*); температура плавления хлоргидрата и смешанной пробы 184°] и 19,0 *г* (81%, считая на вступивший в реакцию аминоэфир) (I) с т. кип. 91—91,5° (1 *мм*); n_D^{20} 1,3874; d_4^{20}1,3805; найдено *MR* 50,73; вычислено *MR* 50,66 при AR_F 1,12. Хлоргидрат — т. пл. 148,5—149° (из этилацетата). Найдено: С 32,22; Н 4,17; F 34,21; N 4,20%. $C_9F_6H_{14}O_3NCl$. Вычислено: С 32,40; Н 4,20; F 34,21; N 4,20%.

При охлаждении до —60° к 10,2 *г* (0,05 *М*) этилового эфира β,β-дитрифторметил акриловой кислоты по каплям прибавлялось 2,6 *г* (0,0425 *М*) этаноламина. Смесь перемешивалась и оставлялась на 1 час, нагреваясь до комнатной температуры. Последующая перегонка в вакууме дала 11,9 *г* (93% от теорет.) (I) с т. кип. 89—95° (1 *мм*); n_D^{20} 1,3879. Температура плавления хлоргидрата и смешанной пробы 145—146,5°.

Этиловый эфир N-(β-хлорэтил)гексафторвалина (II). Смесь 14,1 *г* (0,047 *М*) (I), 9,0 *г* (0,075 *М*) хлористого тионила и 50 *мл* абсолютного бензола кипятилась 8 час. Затем бензол отгонялся; остаток обрабатывался водой, образовавшееся масло бралось в эфир и высушивалось. Перегонка в вакууме после отгонки растворителя дала 11,5 *г* (77% от теорет.) (II), с т. кип. 82—82,5° (5 *мм*); n_D^{20}1,3910; d_4^{20}1,3820; найдено *MR* 54,24; вычислено *MR* 54,00. Хлоргидрат т. пл. 129—130° (из смеси этилацетата и четыреххлористого углерода). Найдено: С 30,64; Н 3,74; F 32,81; N 4,18%. $C_9F_6H_{13}O_2Cl_2$. Вычислено: С 30,68; Н 3,69; F 32,89; N 3,98%.

N-(β-хлорэтил)гексафторвалин (III). В запаянной ампуле при 100° нагревалось 1,6 *г* (II) и 5 *мл* концентрированной соляной кислоты до тех пор, пока полностью не растворился хлоргидрат аминоэфира, на холоду в воде не растворимый. Затем раствор упаривался досуха и остаток 3 раза перекристаллизоввывался из н.октана. Получено 1,1 *г* (84% от теорет.) (III) с т. пл. 145—146,5°. Найдено: С 29,25; Н 2,70; F 39,73%. $C_7F_6H_8O_2NCl$. Вычислено: 29,17; Н 2,78; F 39,60%.

ВЫВОДЫ

Осуществлено присоединение этаноламина к эфиру β,β-дитрифторметилакриловой кислоты, а так же оксиэтилирование эфира гексафторвалина. Обе эти реакции приводят к получению эфира N-(β-оксиэтил)-гексафторвалина, который может явиться исходным для синтеза физиологически активных веществ.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
22.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Walborsky, M. Baum, D. Loncrini, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3637 (1955).
2. И. Л. Кнунянц и Ю. А. Чебурков. Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960** (в печати).

Л. И. ЗАХАРКИН, В. В. ГАВРИЛЕНКО, З. Н. ПАРНЕС и Д. Н. КУРСАНОВ

О ПОРЯДКЕ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ГИДРИДА ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ К ДИМЕТИЛФУЛЬВЕНУ

Циглер, Фьюзан, Тейбер и другие [1—4] показали, что литийалкилы и алкилмагнийгалогениды способны присоединяться к семициклической двойной связи фульвенов. При этом металл или остаток, содержащий металл, присоединяется к циклу. Мы провели реакцию между диметилфульвеном и гидридом диизобутилалюминия. При этом происходит присоединение $HAlR_2$ к фульвену. При гидролизе образовавшегося алюминийорганического соединения получается изопропилциклопентадиен, изобутан и гидрат окиси алюминия. По образовавшемуся продукту реакции нельзя судить о том, как происходило присоединение $HAlR_2$. Это присоединение может идти в двух направлениях: 1) AlR_2 присоединяется к циклопентадиеновому кольцу с образованием продукта (I) * и 2) AlR_2 присоединяется к изопропильной группе с образованием продукта (II)

—AlR₂ —H CH₃ CH₃ (I) —H —AlR₂ CH₃ CH₃ (II)

где $R = i\text{-}C_4H_9$.

Чтобы выяснить порядок присоединения $HAlR_2$ к фульвену, мы применили метод меченых атомов. Ранее было показано, что циклопентадиен способен обменивать все атомы водорода на дейтерий тяжелой воды (дейтероспирта) в присутствии основания в очень мягких условиях. Водороды, не связанные с атомами углерода циклопентадиенового кольца, в этих условиях в реакцию водородного обмена не вступают [5].

Чтобы решить поставленную задачу, мы провели гидролиз алюминийорганического соединения (I или II) окисью дейтерия. При этом был получен дейтероизопропилциклопентадиен, строение которого должно быть соответственно (III) или (IV)

* Мы не рассматриваем здесь местоположение AlR_2 в кольце. Теоретически возможны три случая, когда AlR_2 находится в положении 1, 2 или 3.

(III)

(IV)

Этот углеводород был введен в реакцию водородного обмена с C_2H_5OH в присутствии C_2H_5ONa в условиях, в которых имеет место водородный обмен изопропилциклопентадиена с C_2H_5OD. В том случае, если углеводород имеет строение (IV), то реакция водородного обмена не имела бы места. В том случае, если дейтероизопропилциклопентадиен имеет строение (III), должно было бы наступить изотопное равновесие между водородом спирта и пятью водородами циклопентадиенила. Опыты показали, что реакция водородного обмена имеет место, т. е. углеводород имеет строение (III), и, следовательно, присоединение гидрида диизобутилалюминия по семициклической связи диметилфульвена проходит так, что AlR_2 присоединяется к циклопентадиеновому кольцу фульвена, а водород — к изопропильной группе по схеме

$$+HAlR_2 \longrightarrow \quad \xrightarrow{H_2O}$$

где $R = i\text{-}C_4H_9$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Присоединение диизобутилалюминийгидрида к диметилфульвену. В четырехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, термометром, капельной воронкой в атмосфере азота загружено 24 *г* $HAl(i\text{-}C_4H_9)_2$, и при температуре 65—75° в течение 1 часа прибавлено 16,5 *г* диметилфульвена. Разложение продукта присоединения проведено при 20° постепенным прибавлением его эфирного раствора к воде (соответственно D_2O). Образовавшаяся гидроокись отфильтрована, эфирный раствор промыт, высушен. После удаления эфира выделено 11,5 *г* (выход 68%) изопропилциклопентадиена с т. кип. 28—33° (30 *мм*); 38° (38 *мм*); n_D^{20} 1,4563; d_4^{20} 0,8165; найдено *MR* 36,06; вычислено *MR* 36,01. Найдено: С 89,00; Н 11,37%. C_8H_{12}. Вычислено: С 88,81; Н 11,18%. По литературным данным [6]: т. кип. 28—30° (18 *мм*); n_D^{20} 1,4639.

Гидрирование изопропилциклопентадиена над $Pd/BaSO_4$. Взято для гидрирования 0,999 *г* C_8H_{12}. Поглотилось водорода 418,5 *мл* (приведено к нормальным условиям). Рассчитано для двух двойных связей 414,4 *мл* H_2.

Реакция изопропилциклопентадиена с малеиновым ангидридом. 1,2 *г* изопропилциклопентадиена добавлено к 1,08 *г* малеинового ангидрида в 3 *мл* бензола; нагрето в течение часа при 50—60° и оставлено на ночь. После удаления бензола выделено при 143—145° (3 *мм*) 1,7 *г* аддукта с n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,1557; Найдено *MR* 52,30; вычислено *MR* 52,21. Найдено: С 69,93; 69,96; Н 6,77; 7,75%. $C_{12}H_{14}O_3$. Вычислено: С 69,88; Н 6,84%.

Таблица 1*

Номер опыта	Углеводород	Количество			Время в часах	Обмен в γ/*мл*		
		спирта в *мл*	Na в *г*	углеводорода в *г*		расчет	опыт	% от рассчит.
1	Изопропилциклопентадиен	18	0,15	1,60	17	1625	1200	74
2	То же	18	0,15	1,65	17	2375	1765	74
3	» »	18	0,15	1,43	29	2450	1680	70
4	» »	18	0,05	1,60	3	2400	1740	75
5	» »	18	0,03	1,59	2	2400	1500	62
6	Циклопентадиен	45	0,06	4,00	2	4850	3540	73
7	»	45	0,06	4,00	4	4850	3470	72

* Содержание дейтерия определялось измерением плотности воды, образовавшейся в результате сожжения вещества капельным методом.

Опыты по водородному обмену изопропилциклопентадиена. Навеска углеводорода растворялась в растворе алкоголята натрия в C_2H_5OD. По окончании опыта раствор выливался в подкисленный раствор $CaCl_2$. Углеводородный слой промывался несколько раз раствором $CaCl_2$, сушился и перегонялся в слабом вакууме. Специальными опытами показано, что в условиях обработки опыта не имеет места изотопный обмен водорода. Для нахождения условий водородного обмена были проведены предварительные опыты, результаты которых сведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что условия опыта 4 являются оптимальными.

Интересно отметить, что во всех опытах водородный обмен изопропилциклопентадиена проходил не более, чем на 75% от рассчитанной величины, считая коэффициет распределения $\alpha=1$. Такой же величины достигался водородный обмен циклопентадиена и циклопентадиенимидов с дейтероэтанолом [7]. При проведении опытов обмена дейтероизопропилциклопентадиена со спиртом мы считали равновесной величиной величину, равную 75% от рассчитанной.

Таблица 2

Исходная утяжеленность в γ/мл	Утяжеленность после опыта в γ/мл		Разница в γ/мл
	вычислена	найдена	
5150	730	830	100
	125	375	150
	40	120	90
4150	600	685	85
	100	210	115
	20	95	75

Опыты обмена D-изопропилциклопентадиена с C_2H_5OH проводились 3 часа. На 1,6 *г* углеводорода брали 18 *мл* спирта и 0,05 *г* Na. Выделенный после обмена углеводород вновь вводился в реакцию водородного обмена. Результаты опытов (табл. 2) показывают, что по крайней мере 98% дейтерия находилось в цикле.

ВЫВОДЫ

Присоединение $HAl(C_4H_9\text{-}i)_2$ к диметилфульвену проходит таким образом, что водород присоединяется к изопропильной группе, а AlR_2 — к углероду цикла.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
26.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ziegler, W. Schaefer, Liebigs. Ann. Chem. **511**, 101 (1934).
2. R. C. Fuson, F. E. Mumford, J. Organ. Chem. **17**, 255 (1952); **18**, 570 (1953).
3. D. Taber, E. J. Becker, P. E. Spoerri, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 776 (1954).
4. A. G. Bonagura, M. B. Meyers, S. J. Stofer, E. J. Becker, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 6122 (1954).
5. Д. Н. Курсанов и З. Н. Парнес, Докл. АН СССР **109**, 315 (1956).
6. K. Ziegler, H. G. Gellert, H. Martin, K. Nagel, J. Schneider, Liebigs. Ann. Chem. **589**, 91 (1954).
7. Д. Н. Курсанов, Н. К. Баранецкая и З. Н. Парнес, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. (в печати).

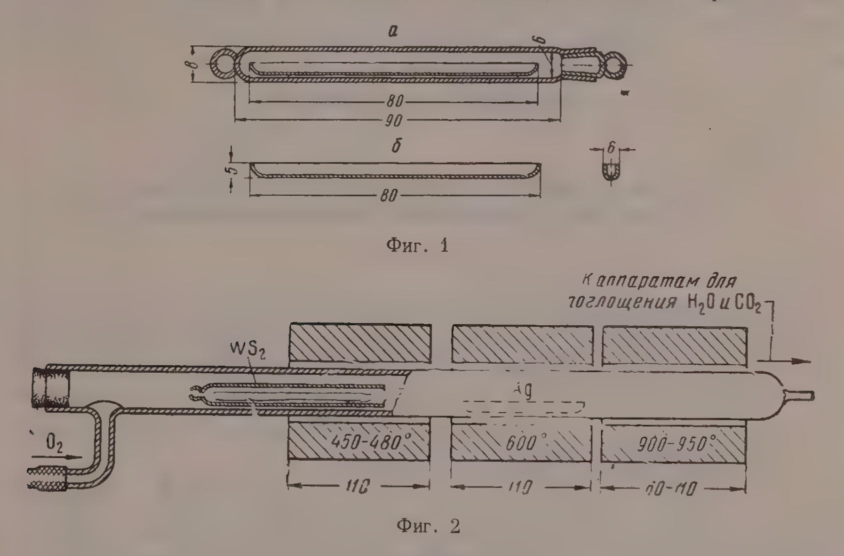
В. А. КЛИМОВА, Е. Г. БЕРЕЗНИЦКАЯ и Г. К. МУХИНА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОЛЬФРАМСУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Отношение S и W в вольфрамсульфидных (WS_2) катализаторах, широко применяемых для деструктивной гидрогенизации высококипящих органических соединений под давлением [1], не соответствует стехиометрическому [2]. Поэтому анализ этих катализаторов представляет существенный интерес. Между тем не описан быстрый и удобный метод определения вольфрама и серы и совсем не предложен способ определения углерода и водорода в отработанных, покрывшихся смолистым налетом, катализаторах. Воспользоваться для определения С и Н одним из методов сухого сожжения, обычно принятых в органическом элементарном анализе, не представляется возможным, так как окислы вольфрама летучи при сравнительно низких температурах (500° и выше). Предлагаемый нами метод позволяет за 45—60 мин. произвести из одной навески одновременное определение углерода, водорода, серы и вольфрама. Метод может быть использован как для микро-, так и для полумикроопределений. Сущность метода состоит в сухом сожжении расположенного тонким слоем катализатора в токе кислорода при температуре 450—500°. Продукты горения улавливаются раздельно и определяются весовым путем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения. Применяют аппаратуру для определения углерода и водорода скоростным методом [3]. Навеску 4—25 *мг* рассыпают тонким слоем по дну кварцевой или платиновой лодочки, имеющей длину 80 *мм*, высоту 4 *мм* и ширину 5 *мм*. Лодочку вставляют в кварцевый стаканчик с притертой пробкой (фиг. 1, *а*) длиной 90 *мм* с внутренним диаметром 6 *мм*. Окислы серы улавливают при 600° элект-



Фиг. 1

Фиг. 2

ролитически осажденным серебром, помещенным в лодочку [4] (фиг. 1, *б*), такую же, как для навески или несколько более широкую (при той же длине высотой 5 *мм* и шириной 6 *мм*). Лодочку с серебром и стаканчик с навеской располагают в трубке для сожжения, как показано на фиг. 2, и приводят сожжение, постепенно продвигая печь от открытого конца стаканчика к закрытому, т. е. против тока кислорода. Скорость тока кислорода за все время анализа должна быть 15—20 *мл* в минуту. Вода и двуокись углерода улавливаются в поглотительных аппаратах ангидроном и аскаритом, как обычно. Окислы серы улавливаются серебром, а окись вольфрама остается в стаканчике как зола. По окончании сожжения, которое длится 15—20 мин., отодвигают печи, нагревающие стаканчик с навеской и лодочку с серебром, и продувают кислородом еще 10 мин. Затем отъединяют поглотительные аппараты для воды и двуокиси углерода, вынимают стаканчик и лодочку с серебром из трубки для сожжения и через 15 мин. взвешивают сначала аппарат с аскаритом (CO_2), потом с ангидроном (H_2O), затем лодочку с серебром (SO_4) и, наконец, стаканчик с находящейся в нем лодочкой и золой (WO_3).

Расчет содержания C и H в % производят, как обычно

$$\% \ S = \frac{0{,}3338 \cdot a \cdot 100}{N}, \quad \% \ W = \frac{0{,}7930 \cdot b \cdot 100}{N},$$

где a — привес лодочки с серебром, b — вес золы и N — навеска вещества.

ВЫВОДЫ

Предложен простой и быстрый метод определения C, H, S и W в вольфрамсульфидных катализаторах. Точность определения ±0,3%.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27.I.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. E. E. Donaht, Advances in catalysis 8, 239 (1956).
2. С. М. Самойлов, Состав, пористая и кристаллическая структура и активность WS_2-катализаторов деструктивной гидрогенизации. Диссертация, Ин-т орган. химии АН СССР, 1958 г.
3. М. О. Коршун, В. А. Климова, Ж. аналит. химии 2, 274 (1947).
4. В. А. Климова и Е. Н. Меркулова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1959**, 781.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1960, № 8

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

N → O БЕНЗОИЛЬНАЯ МИГРАЦИЯ ДИАСТЕРЕОМЕРНЫХ 1,2-ДИФЕНИЛ-1-(БЕНЗОИЛАМИНО)ПРОПАНОЛОВ-(3)

Глубокоуважаемый редактор!

Восстановлением α,β-дифенил-β-аминопропионовой кислоты [1] при помощи $LiAlH_4$ мы получили соответствующий γ-аминопропанол, диастереомерный описанному ранее [2]. При бензоилировании новый аминопропанол дал 1,2-дифенил-1-(бензоиламино)-пропанол-(3) (I) с т. пл. 187—189°, а его известный диастереомер дал в этих условиях бензоильное производное (II) с т. пл. 225—227°. При нагревании (I) в течение 10 час. при 40° с 5,16 *N* раствором хлористого водорода в этаноле наблюдается его перегруппировка в соответствующее О-бензоильное производное; (II)-перегруппировывается в аналогичных условиях только при нагревании до 100°.

Поэтому мы приписываем (I) трео-, а (II) — эритро-конфигурацию. Большую скорость N → O бензоильной миграции в (I) объясняем, с одной стороны, энергетически более выгодным транс-положением двух соседних фенильных групп в промежуточном метоксазине [3], а, с другой стороны,— более высоким содержанием реакционной конформации в равновесной смеси конформационных изомеров (I), т. е. большим значением фактора N_a в уравнении Уинстейна — Холнеса $k = N_a \cdot k_a$ [4].

Б. Й. Куртев, Н. М. Моллов и А. С. Ораховац

Софийский государственный университет

Поступило
21.IV.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Иванов и Н. Мареков, Докл. Болг. АН 5, 21 (1952).
2. Н. Моллов и А. Ораховац, там же 11, 283 (1958).
3. N. Wendler, Experientia 9, 416 (1953).
4. S. Winstein, N. Holness, J. Amer. Chem. Soc. 77, 5563 (1955).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ И ДРУГИХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Глубокоуважаемый редактор!

Грандиозные растительные богатства СССР требуют рационального их химического использования. Нами найден способ получения из древесины или других растительных материалов многоатомных спиртов и фенолов, требующихся для производства высокополимеров, деэмульгаторов и других поверхностно-активных веществ, пластификаторов, стабилизаторов влажности, лаков и т. д. Процесс состоит из двух последовательных стадий: гидролитического гидрирования полисахаридов [1] в кислой и гидрирования лигнина [2] в щелочной средах. В обеих стадиях применим один и тот же Ru-катализатор [1, 2].

Пример. 5 *г* обработанных ацетоном сосновых опилок (содержащих 50% трудно и 17% легко гидролизуемых полисахаридов) помещаются в автоклав с 50 *мл* 0,7-ного водного раствора H_3PO_4, 0,025 *г* Ru (на угле) [1] и нагреваются 45—60 мин. при 160—170° и 30—50 *атм* (начального) давления H_2. Бесцветный катализат отфильтровывается от катализатора и лигнина, пропускается через колонку

с анионитом для удаления H_3PO_4 и упаривается в вакууме. Упаренная масса закристаллизовывается. Кристаллы — гекситы и пентиты получаются с выходом 95% от полисахаридов древесины.

Осадок с фильтра помещается в тот же автоклав и нагревается 2—2,5 час с 30 *мл* 1,5%-ного водного NaOH при 50—70 *атм* H_2 и 280—320°. Отфильтрованный катализат бесцветен, буреет на воздухе, имеет сильный запах фенола. При подкислении катализата лигнин обратно не выпадает. Углеводородного слоя нет. В условиях бумажной хроматографии азокрасителей, полученных сочетанием со свежепродиазотированным раствором сульфаниловой кислоты, в катализате идентифицированы фенол *m*-крезол и пирокатехин. Выход фенолов ~35% от лигнина.

Н. А. Васюнина, А. А. Баландин, С. В. Чепиго и Г. С. Барышева

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Государственный научно-исследовательский
институт гидролизной промышленности

Поступило
4.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, С. В. Чепиго и Г. С. Барышева, Докл. АН СССР **128**, 941 (1959).
2. Н. А. Васюнина, А. А. Баландин, С. В. Чепиго и Г. С. Барышева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. **1960**, № 7.

О СТРУКТУРЕ ДВОЙНЫХ ДИАЗОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

Глубокоуважаемый редактор!

До настоящего времени считалось общепризнанным, что двойные диазониевые соли галогенидов металлов построены ионно $Ar—\overset{+}{N}\equiv N[MeX_{n+1}]^-$ и атом металла химически не связан с трехвалентным атомом азота.

Результаты проведенного нами спектроскопического изучения двойных диазониевых солей хлоридов кобальта и меди (полученных впервые) дают основание предполагать, что в действительности между атомом металла и концевым азотом арилдиазогруппы имеется химическая связь.

Изучались двойные соли $(ArN_2Cl)_2MeCl_2$, где Me—Co или Cu, a Ar—*n*-$CH_3C_6H_4$, *n*-ClC_6H_4, *n*-$O_2NC_6H_4$, *n*-$C_2H_5OOCC_6H_4$ и $ArN_2Cl \cdot MeCl_2$, где Me—Co или Cu, a Ar — *n*-BrC_6H_4. Соли $CoCl_2$ — зелено-голубого, соли $CuCl_2$ — желтого цвета. Были сняты ультрафиолетовые и инфракрасные спектры двойных диазониевых солей хлоридов меди и кобальта. В инфракрасных спектрах в области тройных связей имеется поглощение в виде асимметричной или расщепленной полосы, положение которой значительно снижено по отношению к исходным арилдиазонийхлоридам, подобно тому, как это уже наблюдалось на примерах других двойных диазониевых солей [1]. В ультрафиолетовых спектрах в растворе метилового спирта для двойных диазониевых солей хлоридов меди и кобальта имеется поглощение (для кобальтовых солей в области 27 000—28 000 $см^{-1}$ и для медных солей 18 500—20 500 $см^{-1}$), которое отвечает полосе, появляющейся в медных и кобальтовых комплексах, имеющих в комплексном узле атомы азота [2].

Л. А. Казицына, О. А. Реутов и З. Ф. Бучковский

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Казицына, О. А. Реутов и З. Ф. Бучковский, Ж. физ. химии **34**, 850 (1960); Ж. общ. химии **30**, 1008 (1960).
2. B. Kirson, Bull. Soc. chim. France **1956**, 1793; **1957**, 257; G. L. Roberts, F. H. Field, J. Amer. Chem. Soc. 72, 4232 (1956).

СПОСОБ СИНТЕЗА МЕРКАПТАЛЕЙ И ДИМЕРКАПТАЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ АЛЬДЕГИДОВ ИЗ СООТВЕТСТВУЮЩИХ АЦЕТАЛЕЙ

Глубокоуважаемый редактор!

Мы изучили реакцию меркаптанов с различными ацеталями и нашли, что она имеет общий характер и может служить удобным методом синтеза разнообразных меркапталей и димеркапталей насыщенных и ненасыщенных альдегидов из соответствующих ацеталей, эфироацеталей или тиоэфироацеталей. Известно [1—3], что алкоксильные группы в ацеталях подвижны, однако в литературе нет указаний на их способность обмениваться на меркаптоалкильные радикалы, что и заставило нас подробно изучить описываемую реакцию, протекающую по схемам:

$$R{-}CH(OR')_2 + 2R''SH \longrightarrow RCH(SR'')_2 + 2R'OH;$$

$$R' = C_2H_5;\quad C_4H_9;\quad \text{при } R = CH_3 \text{ и } R'' = C_2H_5$$

$$R = CH_3;\quad CH_3{-}C{\equiv}C{-};\quad CH_3{-}CH(OC_4H_9){-}CH_2 \quad \text{при } R' = C_2H_5 \text{ и } C_6H_5CH_2.$$

$$RX{-}CH{=}CH{-}C{\equiv}C{-}CH(OR')_2 + R'SH \longrightarrow (R'S)_2CH{-}CH_2{-}C{\equiv}C{-}CH(SR')_2 \quad (I)$$

$$RX = C_2H_5S;\quad C_4H_9O \quad \text{при } R' = C_2H_5$$

Так из дибутилацеталя ацетальдегида при нагревании в ампуле при 100° получен с выходом 84,2% дитиоэтилмеркапталь; т. кип. 78,5° (16 *мм*): n_D^{20} 1,5022; титрование сулемовым методом показало 99,09%-ное содержание его в этом образце. Из 4-тиоэтилдиэтилового ацеталя пентениналя был получен диэтиловый димеркапталь пентиналя (I); т. кип. 122° (0,01 *мм*); n_D^{20} 1,6058. Найдено: С 50,93; 50,49; Н 7,77, 780. Вычислено: С 50,61; Н 7,83. Титрование сулемовым методом показало 79,73%-ное содержание его во взятом для титрования образце. Изученная реакция дает возможность синтезировать меркаптали различного строения, синтез которых известными до настоящего времени способами затруднителен.

М. Ф. Шостаковский, А. В. Богданова и Г. И. Плотникова

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23.V.1960

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин, Ж. Русск. физ.-хим. о-ва **35**, 1284 (1903); **37**, 180 (1905).
2. R. J. Hoaglin, D. H. Hirsh, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3468 (1949).
3. М. Ф. Шостаковский и сотр., Изв. АН СССР, Отд. хим. н. **1955**, 140, 344; Докл. АН СССР **100**, № 1, 89 (1959); Ж. общ. химии **28**, 951 (1958).

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

Цена 15 руб.